



**Titre:** Étude expérimentale de la cuisson d'un composite unidirectionnel  
Title: verre/polyester de grande épaisseur

**Auteur:** Sébastien Riopel  
Author:

**Date:** 1999

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Riopel, S. (1999). Étude expérimentale de la cuisson d'un composite  
Citation: unidirectionnel verre/polyester de grande épaisseur [Mémoire de maîtrise, École  
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/8525/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/8525/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:**  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CUISSON D'UN COMPOSITE  
UNIDIRECTIONNEL VERRE/POLYESTER DE GRANDE ÉPAISSEUR

SÉBASTIEN RIOPEL  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE MÉCANIQUE)  
DÉCEMBRE 1999



**National Library  
of Canada**

**Acquisitions and  
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

**Bibliothèque nationale  
du Canada**

**Acquisitions et  
services bibliographiques**

**395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada**

*Your file    Votre référence*

*Our file    Notre référence*

**The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.**

**The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.**

**L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

**0-612-53598-3**

**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CUISSON D'UN COMPOSITE  
UNIDIRECTIONNEL VERRE/POLYESTER DE GRANDE ÉPAISSEUR

présenté par : RIOPEL Sébastien

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. GAUVIN Raymond, D.Sc.A., président

M. BOUKHILI Rachid, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. FISA Bohuslav, Ph.D., membre



## REMERCIEMENTS

Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de recherche, M. Rachid Boukhili. Les connaissances qu'il m'a transmises tout au long de ma maîtrise, surtout au niveau de la rédaction, vont m'être de grande valeur pour le reste de ma carrière. Je lui exprime ma gratitude pour son soutien financier.

J'aimerais également souligner l'aide de Jacques Beausoleil, technicien de la section design des machines, qui a toujours répondu à mes questions techniques et suggéré des solutions aux nombreux problèmes qui se sont présentés au cours de ma recherche expérimentale.

Un très gros merci va à mon père, Jean Riopel, qui s'est dévoué à la tâche de corriger mon mémoire, jusqu'à se lever aux petites heures du matin pour relire une section que j'avais écrit pendant la nuit, avant de partir pour le travail.

Je salue mes collègues de département Jean-François Lebel, Sean Raymond, Abdelatif Atarsia et Bart Vandgrimde qui ont su me motiver grâce à leurs intérêts personnels pour les composites et pour leurs mots d'encouragement.

## RÉSUMÉ

Ce projet de recherche examine les caractéristiques de la cuisson des composites unidirectionnels verre/polyester de grande épaisseur. La caractéristique principale de la cuisson des composites épais est la non-uniformité de la température lors du cycle de cuisson. L'effet combiné de la mauvaise conductivité thermique et la nature exothermique des résines thermodurcissables cause la formation de gradients de température importants à travers l'épaisseur du composite. L'état différentiel de la température induit à son tour des gradients de degré de conversion en raison des différences de cinétique de cuisson. La cuisson non uniforme entraîne des variations volumétriques non uniformes en raison du retrait de polymérisation de la résine. Le phénomène de solidification différentielle est la cause principale du développement de l'état des contraintes internes qui peut initier des fissures dans les composites épais.

La cinétique de cuisson par calorimétrie différentielle est utilisée pour suivre le processus de réticulation de la résine, selon les deux modes d'essais couramment utilisés : le mode dynamique et le mode isotherme. Une formulation de résine initiale est choisie pour effectuer la première partie de l'étude de la cuisson des composites épais. Des composites de section 25x25, 38x38, 51x51, 63x63 et 76x76 mm et 305 mm de longueur sont moulés à des températures variant de 60 à 140°C. Pendant le moulage, l'évolution de la température est enregistrée à plusieurs positions dans l'épaisseur du composite à l'aide de fils thermocouples. Les profils de température sont par la suite utilisés pour évaluer la variation du degré de conversion en surface et à la mi-épaisseur du composite lors du moulage, par une méthode se servant de la calorimétrie différentielle. En deuxième partie, des composites de constitutions différentes sont fabriqués pour remédier aux problèmes associés à la non-uniformité de la température lors du cycle de cuisson. Les trois approches employées utilisent respectivement : des charges, une formulation de résine alternative et deux formulations de résine dans le même composite.

Les résultats de l'étude de cinétique de cuisson de la résine démontrent que le choix des catalyseurs influence principalement la température d'initiation de réaction et

l'intensité du flux de chaleur maximum, alors que la chaleur totale de réaction demeure relativement constante. Les résultats des moulages mettent en évidence l'influence de la température de moulage et de l'épaisseur du composite sur la non-uniformité de la température lors de la cuisson. Une augmentation de la température de moulage ou de l'épaisseur du composite entraîne une augmentation de la température de l'exotherme à la mi-épaisseur, aggrave les gradients de température et augmente la non-uniformité de la cuisson à travers l'épaisseur. En conséquence, des fissures importantes sont formées à travers la section du composite. Par contre, la distribution des fissures suggère des mécanismes de fissuration différents pour la température de moulage et l'épaisseur du composite. Une valeur index définie par le degré de conversion au point de croisement des profils de conversion en surface et à la mi-épaisseur du composite est utilisée pour qualifier le degré de non-uniformité de la cuisson. Le développement des fissures dans les composites est associé à la valeur index quand elle dépasse une valeur critique, située entre 0.40 et 0.60. Il est probable que l'effet combiné de la solidification et des variations volumétriques dues à la réticulation de la résine résultent dans la formation de contraintes internes supérieures à la résistance mécanique de la résine pour ces valeurs de conversion. Toutefois, nous ne savons toujours pas où et quand les fissures s'initient, ni la distribution et la progression des contraintes internes qui causent ces fissures.

Des trois approches adoptées pour remédier au problème de la non-uniformité de la température, l'utilisation des charges et l'incorporation de deux formulations de résine dans le composite présentent les meilleurs résultats. L'utilisation des charges démontre un potentiel important pour la réduction de l'effet du retrait de réticulation et l'uniformisation de la température dans les composite épais. L'incorporation de deux formulations de résine, ayant des réactivités et des températures d'initiation différentes, positionnées stratégiquement dans le composite, permet de contrôler à un certain degré le temps d'initiation des réactions pour tenter de réduire les gradients de conversion pendant la période pré-gel. Par contre, cette approche comporte une problématique qui complique d'avantage l'analyse du transfert de chaleur déjà très complexe dans les composites épais.

## ABSTRACT

A study of the cure behaviour of thick unidirectional glass/polyester composites is presented. Thick composites are mainly characterized by non-uniform temperature distributions during the cure cycle. Severe temperature gradients are created across the composite thickness as a result of the poor thermal conductivity and exothermic nature of thermosetting resins. Differences in cure kinetics as a result of the temperature distributions result in degree of cure gradients throughout the thickness. Spatially varying volume changes resulting from non-uniform resin polymerization shrinkage, as a consequence of the non-uniformity of cure, in turn induce a differential solidification phenomenon which is the principal cause of an internal stress state sufficient to initiate transverse cracks.

Resin cure kinetics are studied using differential scanning calorimetry, based on the two principal modes of operation: dynamic scanning and isothermal scanning. An initial resin formulation is selected based on the results of the cure kinetics study. In the first part of the moulding study, composites, 25x25, 38x38, 51x51, 63x63 and 76x76 mm in cross-section and 305mm long, are moulded at temperatures varying between 60 and 140°C. Temperature variations at various positions through the composite thickness are measured during the cure cycle by means of thermocouples placed in the composite. Composite surface and mid-thickness degree of cure profiles are then evaluated from the measured temperature profiles with a technique using differential scanning calorimetry. In the second part of the moulding study, composite temperature non-uniformity during the cure cycle is addressed. This is achieved by incorporating changes to the composite make-up. Three approaches are evaluated : use of fillers, use of an alternative resin formulation, and combining two resin formulations within the composite.

Results of the resin cure kinetics study demonstrate that the choice of catalyst used in the resin formulation influences primarily the reaction initiation temperature and the maximum heat flow intensity. However, resin heat of reaction was found to remain relatively constant. Moulding results clearly show cure temperature and composite

thickness influence on temperature non-uniformity during cure. An increase of cure temperature or composite thickness increases mid-thickness exotherm temperature, intensifies temperature gradients and thus increases through-the-thickness cure non-uniformity. As a result, severe transverse cracks were observed throughout the composite thickness. However, varying crack distributions between composites moulded at higher temperatures and composites of greater thickness suggest different crack initiation mechanisms. Crack development is related to the degree of cure at the point of intersection between surface and mid-thickness cure profiles. Cracks were found to begin appearing when the cross-over degree of cure value exceeded a critical value, somewhere between 0.40 and 0.60. Combined effects of solidification and volumetric variations due to non-uniform resin cure are most likely responsible for internal stresses greater than resin strength for the critical degree of cure range. However, it is still not known where and when the cracks are initiated, nor do we know the distribution or progression of the internal stresses that cause the cracks.

Of the three approaches evaluated to address composite temperature non-uniformity during cure, the use of fillers and the combination of two resin formulations within the composite showed the most promising results. Fillers help to reduce resin cure shrinkage and increase temperature uniformity within thick composites. The use of two resin formulations, each having different reactivities and initiation temperatures, when strategically placed within the composite cross-section, help to control to a certain degree reaction initiation time in order to reduce cure gradients prior to resin gelification. However, this approach involves additional difficulties that add to the already very complicated heat transfer problems in thick composite cure.

## TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	iv
RÉSUMÉ .....	v
ABSTRACT .....	vii
TABLE DES MATIÈRES .....	ix
LISTE DES FIGURES .....	xii
LISTE DES TABLEAUX .....	xvi
LISTE DES SYMBOLES .....	xviii
LISTE DES ANNEXES .....	xxi
 INTRODUCTION .....	 1
CHAPITRE 1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	3
1.1 Mise en forme des composites de grande épaisseur .....	3
1.1.1 Caractéristiques thermiques de la cuisson des composites épais .....	4
1.1.2 Caractéristiques de la consolidation des composites épais .....	13
1.1.3 Influence des paramètres sur la mise en forme des composites épais .....	15
1.1.3.1 Paramètres de contrôle du procédé .....	17
1.1.3.2 Paramètres des matériaux .....	22
1.1.4 Étude des contraintes résiduelles induites lors de la cuisson .....	26
1.1.4.1 Évolution des contraintes résiduelles lors de la cuisson .....	27
1.1.1.2 Effet de l'épaisseur .....	32
1.2 Le cas de la pultrusion .....	34
1.2.1 Vue sommaire sur le marché et les applications de la pultrusion .....	36
1.2.2 Le rôle de la filière dans la transformation du matériau .....	37
1.2.3 Influence des paramètres du procédé .....	40

1.2.3.1	Température de la filière .....	40
1.2.3.2	Vitesse de ligne .....	42
1.2.3.3	Température de préchauffe.....	44
1.2.3.4	Choix des matériaux .....	45
1.2.4	Influence de l'épaisseur en pultrusion .....	45
CHAPITRE 2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES .....		47
2.1	Matériaux de base : renfort, résine, charge et catalyseurs .....	47
1.2	Étude des formulations de résine.....	49
1.2.1	Formulations étudiées .....	49
1.2.2	Préparation des formulations .....	49
1.2.3	Essais de calorimétrie en mode dynamique .....	51
1.2.4	Essais de calorimétrie en mode isotherme .....	51
1.1.5	Essais thermogravimétriques .....	53
1.3	Préparation des composites .....	54
1.4	Montage expérimental.....	56
1.4.1.1	Conception du moule.....	57
1.4.1.2	Système de chauffage et acquisition des données .....	58
1.5	Procédure de moulage .....	59
1.6	Évaluation de l'évolution du degré de cuisson.....	60
1.7	Pyrolyse .....	62
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION .....		64
1.1	Cinétique de cuisson de la résine étudiée .....	64
1.1.1	Analyse de la cinétique de cuisson par la DSC.....	64
1.1.2	Influence des catalyseurs sur la cinétique de cuisson de la résine .....	66
1.1.1.1	Cinétique de cuisson dans le cas d'un seul catalyseur .....	68
1.1.1.2	Cinétique de cuisson dans le cas d'une combinaison de deux catalyseurs .....	73

1.1.3 Étude de la cinétique de cuisson d'une formulation de résine pour composites épais .....	77
1.1.3.1 Cuisson en mode dynamique.....	78
1.1.1.2 Cuisson en mode isotherme.....	83
1.2 Étude des profils de température et du degré de conversion des composites épais lors de la cuisson .....	87
1.2.1 Moulage des composites à formulation de résine initiale .....	87
1.2.1.1 Effet de la température de cuisson sur les profils de température .....	87
1.1.1.2 Effet de l'épaisseur du composite sur les profils de température .....	94
1.1.1.3 Analyse de la qualité des composites à formulation de résine initiale.....	101
1.1.2 Moulage des composites de constitution alternative .....	110
1.1.1.1 Composites avec charges.....	115
1.1.1.2 Composites à formulation de résine alternative .....	118
1.1.1.3 Composites à double formulation de résine .....	120
CONCLUSION.....	132
RÉFÉRENCES .....	135
ANNEXES .....	144



## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Exotherme dans un composite épais lors de la cuisson [11].....	5
Figure 1.2	Augmentation de l'exotherme en fonction de l'épaisseur [8].....	6
Figure 1.3	Profils de conversion en fonction de l'épaisseur du composite [8] .....	7
Figure 1.4	Propagation de l'exotherme à travers un composite épais [4] .....	7
Figure 1.5	Température de l'exotherme en fonction de l'épaisseur [10] .....	12
Figure 1.6	Profils de viscosité en fonction de l'épaisseur [8] .....	13
Figure 1.7	Schématique de la fabrication des composites épais .....	16
Figure 1.8	Effet du taux de chauffe sur la non-uniformité de la cuisson [1].....	19
Figure 1.9	Relation entre la pression et la compaction relative en fonction de l'épaisseur du composite [14] .....	20
Figure 1.10	Profils de température selon la séquence d'application de la pression [8].....	21
Figure 1.11	Effet du choix de renfort sur le profil de température [8] .....	23
Figure 1.12	Profil de température en fonction du taux de renfort (62% vs 49%) et des propriétés thermiques de la résine [8] .....	24
Figure 1.13	Différence de cuisson a)polyester, b)vinylester, c)époxy. [10] .....	26
Figure 1.14	Déformations dues au retrait de polymérisation et expansion thermique dans la direction transverse pendant la cuisson [37].....	29
Figure 1.15	Moment de fléchissement calculé pendant la mise en forme d'un composite mince [0°/90°][37] .....	30
Figure 1.16	Contraintes thermiques résiduelles dues au refroidissement non-uniforme d'un composite carbone/PEEK [38] .....	31
Figure 1.17	Profil de contraintes résiduelles typique de la cuisson progressant de l'intérieur vers la surface [25].....	33
Figure 1.18	Renversement de profil de contraintes résiduelles relatif à une cuisson progressant de la surface vers le milieu [25] .....	33
Figure 1.19	Schéma d'une ligne de pultrusion typique [42] .....	35
Figure 1.20	Transformations d'état dans une filière de pultrusion [55].....	38

Figure 1.21	Variation de la température, viscosité et pression [55].....	39
Figure 1.22	Effet de l'augmentation de la vitesse de ligne [66].....	42
Figure 1.23	Force de traction en fonction de la vitesse de ligne [55] .....	43
Figure 2.1	Profils de flux de chaleur de la méthode isotherme.....	53
Figure 2.2	Assemblage d'un échantillon de 51x51 mm.....	55
Figure 2.3	Assemblage d'un échantillon à double formulations.....	56
Figure 2.4	Assemblage du moule pour composites épais .....	57
Figure 2.5	Système de contrôle du chauffage .....	59
Figure 2.6	Profil de température discrétisé .....	61
Figure 2.7	Profils de flux de chaleur de la cuisson et de la ligne de base.....	62
Figure 3.1	Profils de flux de chaleur formulations B01, B03 et B08.....	69
Figure 3.2	Profils de conversion formulations B01, B03 et B08 .....	70
Figure 3.3	Profils de flux de chaleur pour le Pulcat A à 0.5, 1.0 et 1.5 phr.....	70
Figure 3.4	Profils de flux de chaleur pour le TBPB à 0.25, 0.50, 0.75 et 1.0 phr.....	71
Figure 3.5	Variation du flux de chaleur maximum pour le Pulcat A seul.....	72
Figure 3.6	Variation du flux de chaleur maximum pour le TBPB seul.....	72
Figure 3.7	Tendances du flux de chaleur maximum pour des combinaisons des catalyseurs Pulcat A et TBPB.....	75
Figure 3.8	Tendances de la température d'initiation de réaction pour des combinaisons des catalyseurs Pulcat A et TBPB.....	76
Figure 3.9	Courbes de flux de chaleur dynamique en fonction de température.....	80
Figure 3.10	Courbes de flux de chaleur dynamique en fonction du temps .....	80
Figure 3.11	Profils de degré de conversion en mode dynamique .....	81
Figure 3.12	Relation entre la vitesse de chauffe et la température au pic .....	82
Figure 3.13	Flux de chaleur en mode isotherme .....	84
Figure 3.14	Profils de conversion en mode isotherme .....	84
Figure 3.15	Profils de température du composite 51x51 moulé à 140°C.....	89
Figure 3.16	Température en fonction de la position normalisée du composite 51x51 moulé à 140°C.....	90

Figure 3.17	$T_p$ en fonction de $T_c$ (composites 51x51).....	91
Figure 3.18	$T_p$ en fonction de $T_c$ (composites 38x38).....	91
Figure 3.19	Profils de température à la surface des composites 51x51 moulés de 60 à 140°C.....	92
Figure 3.20	$t_{Tc}$ en fonction de $T_c$ .....	93
Figure 3.21	$\alpha_{Tc}$ est atteint en fonction de $T_c$ .....	94
Figure 3.22	Profils de température en surface (composites moulés à 80°C).....	95
Figure 3.23	Profils de température à la mi-épaisseur (composites moulés à 80°C).....	96
Figure 3.24	$t_{Tc}$ en fonction de l'épaisseur du composite.....	96
Figure 3.25	$\alpha_{Tc}$ en fonction de l'épaisseur du composite.....	97
Figure 3.26	$T_p$ en fonction de l'épaisseur du composite.....	97
Figure 3.27	Température en fonction de la position normalisée (composite 25x25 moulé à 80°C).....	99
Figure 3.28	Température en fonction de la position normalisée (composite 63x63 moulé à 80°C).....	99
Figure 3.29	Température en fonction de la position normalisée (composite 76x76 moulé à 80°C).....	100
Figure 3.30	$\alpha_{s,fin}$ en fonction de l'épaisseur du composite.....	101
Figure 3.31	$\alpha_{surface}$ au moment du gel à la mi-épaisseur (composites 51x51).....	105
Figure 3.32	Temps de gel en surface et à la mi-épaisseur (composites 51x51).....	106
Figure 3.33	$\alpha_{surface}$ au gel à la mi-épaisseur (composites moulés à 80°C).....	106
Figure 3.34	Temps de gel en surface et à la mi-épaisseur (composites moulés à 80°C).....	107
Figure 3.35	$\alpha_{int}$ en fonction de l'épaisseur (composites moulés à 80°C).....	109
Figure 3.36	$\alpha_{int}$ en fonction de la température de moulage (composites 51x51).....	109
Figure 3.37	Comparaison du KSM, Pulcat A et TBPB (1.0 phr).....	113
Figure 3.38	Profils de flux de chaleur pour le KSM à 0.5, 1.0 et 2.0 phr.....	114
Figure 3.39	Comparaison des formulations A04, B03, B05 et C01.....	114
Figure 3.40	Comparaison des $T_p$ pour composites 51x51 avec et sans charges.....	117

Figure 3.41	Profils de température à la mi-épaisseur : composites 51x51 moulés à 80°C, avec et sans charges .....	117
Figure 3.42	Profils de température en surface et à la mi-épaisseur (composites 51x51 A04 et B03).....	119
Figure 3.43	Profils de température du composite A04/B05 moulé à 80°C .....	121
Figure 3.44	Profils de température du composite A04/B05 moulé à 100°C .....	121
Figure 3.45	Profils de température du composite A04/B05 moulé à 120°C .....	122
Figure 3.46	Profils de conversion composite A04/B03 moulé à 80°C.....	122
Figure 3.47	Profils de conversion composite A04/B03 moulé à 100°C.....	123
Figure 3.48	Profils de conversion composite A04/B03 moulé à 120°C.....	123
Figure 3.49	Profils de température du composite B03/C01 moulé à 80°C .....	125
Figure 3.50	Profils de température du composite B03/C01 moulé à 90°C .....	125
Figure 3.51	Profils de température du composite B03/C01 moulé à 100°C .....	126
Figure 3.52	Profils de conversion du composite B03/C01 moulé à 80°C.....	126
Figure 3.53	Profils de conversion du composite B03/C01 moulé à 90°C.....	127
Figure 3.54	Profils de conversion du composite B03/C01 moulé à 100°C.....	127
Figure 3.55	Température en fonction de la position (B03/C01 80°C) .....	128
Figure 3.56	Température en fonction de la position (B03/C01 90°C) .....	128
Figure 3.57	Température en fonction de la position (B03/C01 100°C) .....	129

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Paramètres de contrôle du procédé et des matériaux .....	17
Tableau 1.2	Paramètres de cinétique de cuisson de composites à base de trois résines différentes .....	25
Tableau 1.3	Coefficients d'expansion thermique et pourcentage de retrait chimique des matériaux constitutants [36].....	28
Tableau 2.1	Catalyseurs .....	48
Tableau 2.2	Formulations de la résine polyester insaturée 31-022-00 .....	50
Tableau 2.3	Quantité de thermocouples par dimension de composite .....	56
Tableau 3.1	Influence des catalyseurs seuls sur la cuisson de la résine .....	68
Tableau 3.2	Influence de combinaisons de catalyseurs sur la cuisson de la résine .....	74
Tableau 3.3	Résultats des essais en mode dynamique (formulation A04) .....	79
Tableau 3.4	Données pour le calcul des paramètres de cinétique de cuisson.....	81
Tableau 3.5	Résultats des essais en mode isotherme (formulation A04) .....	83
Tableau 3.6	Temps minimum de cuisson pour atteindre une conversion de 0.80 .....	86
Tableau 3.7	Résultats des moulages des composites épais en fonction de la température de moulage .....	88
Tableau 3.8	Résultats des moulages de composites à 80°C en fonction de l'épaisseur du composite. ....	95
Tableau 3.9	Description de l'état physique des composites épais .....	102
Tableau 3.10	$t_{gel}$ et degrés de conversion (composites 51x51).....	104
Tableau 3.11	$t_{gel}$ et degrés de conversion (composites moulés à 80°C).....	105
Tableau 3.12	Degré de conversion à l'intersection des profils de conversion .....	108
Tableau 3.13	Résultats d'analyse de dégradation thermique par TGA. ....	110
Tableau 3.14	Influence du KSM sur la cuisson de la résine.....	112
Tableau 3.15	Composites à double réactivité et composite avec formulation alterne..	115
Tableau 3.16	Résultats de moulage des composites 51x51 avec charges .....	116

Tableau 3.17	Résultats de moulage des composites 51x51 pour les formulations A04 et B03 .....	118
Tableau 3.18	Résultats de moulage des composites à double formulation .....	120
Tableau 3.19	Description de l'état physique des composites à formulation double.....	130

## LISTE DES SYMBOLES

$A, K_0$	facteur de fréquence d'Arrhénius de la résine ( $\text{min}^{-1}$ )
$\alpha$	diffusivité thermique du composite ( $\text{m}^2/\text{min}$ )
$\alpha_T$	coefficient d'expansion thermique ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )
$\alpha_c$	retrait de polymérisation de la résine (%)
$\alpha$	degré de conversion (%)
$\alpha_t$	degré de conversion au temps $t$ (min)
$\alpha_{Tc}$	degré de conversion au temps de chauffage (%)
$\alpha_{s,fin}$	degré de conversion final en surface (%)
$\alpha_{c,fin}$	degré de conversion final à la mi-épaisseur (%)
$\alpha_{int}$	degré de conversion au point de renversement des profils de conversion (%)
$\beta$	nombre non-dimensionnel de consolidation
$\beta$	vitesse de chauffe ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )
$C_p$	chaleur spécifique du composite ( $\text{J}/\text{W}/\text{g}$ )
$De$	nombre de Deborah
$dH/dt$	flux de chaleur normalisé ( $\text{W}/\text{g}$ )
$E_a, E_1, E_2$	énergie d'activation de la résine ( $\text{J}/\text{mol}$ )
$\gamma$	fraction massique de résine (%)
$Gr$	nombre de Damköhler
$h$	demi-épaisseur du composite (m)
$h_{ad}$	demi-épaisseur de composite pour une condition adiabatique de cuisson (m)
$h_{iso}$	demi-épaisseur de composite pour une condition isotherme de cuisson (m)
$\Delta H_R, H_R$	chaleur de réaction de la résine ( $\text{J}/\text{g}$ )
$\Delta H_t$	chaleur de réaction au temps $t$ ( $\text{J}/\text{g}$ )
$\Delta H_{iso}$	chaleur de réaction en mode isotherme ( $\text{J}/\text{g}$ )
$\Delta H_{res}$	chaleur de réaction résiduelle ( $\text{J}/\text{g}$ )

$\kappa$	conductivité thermique du composite (W/m·°C)
$K$	coefficient de vitesse de réaction
$m_f$	taux massique de renforts (%)
$m_m$	taux massique de la matrice (%)
$M_{ct}$	masse du contenant (g)
$M_{cp}$	masse du composite (g)
$M_f$	masse du composite dégradé (g)
$\Delta P$	différentiel de pression (Pa)
$\rho$	densité du composite (Kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_f$	densité des renforts (Kg/m <sup>3</sup> )
$\rho_m$	densité de la matrice (Kg/m <sup>3</sup> )
$R$	constante universelle des gaz parfaits (J/mol·°K)
$S_{\perp}$	perméabilité transverse du composite (m <sup>2</sup> ·s)
$t_{cnd}$	temps caractéristique de conduction de chaleur (min)
$t_{consolidation}$	temps caractéristique de consolidation (min)
$t_g, t_{gel}$	temps de gel de la résine (min)
$t_r$	temps caractéristique de réaction (min)
$t_{Tc}$	temps de chauffage (min)
$t_p$	temps de l'exotherme (min)
$T$	température (°C)
$T_0$	température initiale du matériau (°C)
$T_c$	température de moulage (°C)
$T_d$	température de dégradation de la matrice (°C)
$T_f$	température de terminaison de réaction (°C)
$T_{g, \infty}$	température de transition vitreuse ultime (°C)
$T_i$	température d'initiation de réaction (°C)
$T_{max}$	température maximum atteinte dans le composite (°C)
$T_w$	température du moule (°C)
$T_p$	température de l'exotherme (°C)



$T_{p,max}$	température maximale de l'exotherme (°C)
$\Delta T_{ad}$	hausse adiabatique de température (°C)
$\Delta T_{op}$	différence de température opératoire ( $T_w - T_0$ ) (°C)
$\mu(T)$	fonction de viscosité à la température de cuisson (Pa·s)
$\Delta v_f$	différentiel du taux volumique de renforts (%)
$v_f$	taux volumique de renforts (%)

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A	Profils de température des composites lors du moulage.....	144
Annexe B	Profils de degré de conversion des composites lors du moulage.....	160
Annexe C	Position des thermocouples.....	175
Annexe D	Vues de section des composites.....	177
Annexe E	Courbes de perte de masse des essais de TGA .....	185
Annexe F	Résultats de pyrolyse .....	188

## INTRODUCTION

Les matériaux composites les plus communs sont à base de renforts de verre ou de carbone et de matrices polymériques thermodurcissables tel que le polyester, le vinylester ou l'époxy. Le rôle des renforts est de supporter la charge mécanique appliquée à la structure alors que le rôle de la matrice est de maintenir la position des renforts selon l'orientation désirée, transférer les charges mécaniques entre les renforts et protéger les renforts contre l'influence négative de l'environnement d'utilisation.

L'aspect principal de la mise en forme des composites à matrices thermodurcissable est l'utilisation de la chaleur pour effectuer la réticulation de la résine, ce qui confère au composite sa solidité et ses propriétés mécaniques. Deux caractéristiques importantes des matrices thermodurcissables sont une réaction de polymérisation exothermique et un retrait causé par la polymérisation. La nature exothermique de la résine lors de la cuisson peut influencer énormément la température développée dans le composite en raison des effets combinés de la chaleur de réaction et de la conduction de chaleur dans le composite. Le retrait qui résulte de la réticulation de la résine peut sous certaines conditions influencer de manière importante l'état des contraintes internes du composite et à l'extrême induire des fissures. Ces caractéristiques sont généralement faibles pour les composites de petites épaisseurs mais deviennent déterminants pour les plus grandes épaisseurs. Il est donc important de déterminer les paramètres du procédé de mise en forme qui influencent principalement la température et les variations volumétriques dans le composite.

L'objectif principal de ce projet est d'étudier la cuisson des composites épais à renforts unidirectionnels de verre et matrice polyester insaturé, en fonction de la température de moulage, de l'épaisseur du composite, et de la formulation de résine. Les profils de température sont analysés afin de déterminer les profils de degré de conversion au cours de la cuisson et ainsi retracer les origines des problèmes observés. Ayant pour but de remédier aux problèmes de la cuisson non-uniforme des composites épais, trois

approches sont employées, dont une méthode innovatrice qui utilise deux formulations de résine à même le composite.

Dans le premier chapitre, nous présentons une recherche bibliographique qui fait un recensement des travaux portant sur la mise en forme des composites épais et met l'emphasis sur les problèmes de nature thermique de la cuisson des composites à matrices thermodurcissables. Les influences des paramètres de mise en œuvre sur l'évolution de la température et des contraintes résiduelles dans les composites épais sont discutées. En particulier, les caractéristiques du procédé de la pultrusion sont présentés et l'influence des paramètres opératoires sont discutés. La pultrusion est un procédé de mise en œuvre qui présente un potentiel important pour la fabrication des structures épaisses en composite.

Dans le deuxième chapitre, les méthodes expérimentales employées dans ce projet sont décrites en détail. En particulier, les méthodes font usage de la calorimétrie différentielle par balayage (DSC) pour effectuer l'étude de la cinétique de cuisson de la résine et déterminer la progression du degré de conversion dans le composite lors du moulage. Un moule modulaire de section carré et de dimension variable, conçu pour ce projet, permet d'effectuer la mesure de la température dans les composites lors de la cuisson.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux où ils sont interprétés, analysés et discutés. À la lumière des résultats, des hypothèses sont formulées pour tenter d'expliquer les problèmes observés.

Finalement, une conclusion met le point sur les faits saillants de ce projet de recherche. Des recommandations pertinentes sont formulées en fonction des problèmes rencontrés lors des essais et des résultats trouvés. Des sujets de travaux de recherche découlant de ce projet d'étude sont suggérés.

## **CHAPITRE 1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Ce chapitre a pour but de présenter une revue des travaux réalisés jusqu'à maintenant concernant les problèmes relatifs à la mise en forme des composites de grande épaisseur. Le cas de la fabrication des composites par la pultrusion est ensuite présenté. Les composites peuvent être fabriqués à partir d'une multitude de matrices et renforts. Cette étude se limite aux résines thermodurcissables et les renforts les plus communs tel que le verre et le carbone.

### **1.1 Mise en forme des composites de grande épaisseur**

La qualité et la réussite d'une structure en matériau composite dépend d'une identification claire des paramètres de contrôle du procédé de fabrication. Ces paramètres de contrôle doivent être ajustés en fonction des propriétés physiques des renforts et des matrices utilisés. De plus, certains paramètres du procédé de fabrication paraissant secondaires pour des faibles épaisseurs deviennent déterminant pour de plus grandes épaisseurs. La notion de 'mince' ou 'épais' devient en fin de compte déterminée par le comportement du matériau pendant la mise en forme relatif aux paramètres de procédé choisis.

Les principaux paramètres de la mise en forme des composites sont : la chaleur, la pression et le temps. La chaleur est nécessaire pour initier et compléter la cuisson de la résine. La pression est nécessaire pour obtenir une bonne consolidation car elle aide à évacuer tout excédent de résine et éliminer les inclusions gazeuses qui sont néfastes à la qualité de la structure. Les transformations physiques et chimiques qui se manifestent lors de la cuisson d'un composite sont fonction du temps. Une des caractéristiques souhaitée lors de la cuisson des composites est l'uniformité de la température à travers l'épaisseur. Cette uniformité thermique fait en sorte que la cuisson de la matrice est la plus uniforme possible.

La caractéristique principale de la mise en forme des composites épais est l'apparition de gradients de température à travers l'épaisseur lors de la cuisson. Cette inégalité de température engendre une cuisson non-uniforme dans le composite qui est à la source des problèmes plus sérieux tels que les fissures, délaminages et la déformations de la structure [1].

Les changements du comportement de mise en forme du matériau, associés à l'augmentation de l'épaisseur peuvent être regroupés en deux catégories [2]: (1) aspects thermiques et (2) aspects de consolidation.

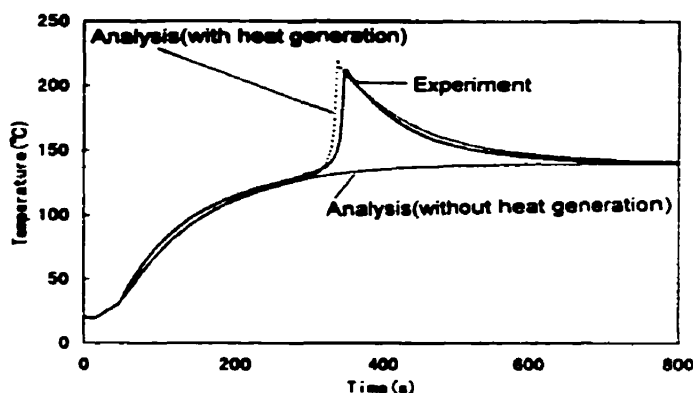
### **1.1.1 Caractéristiques thermiques de la cuisson des composites épais**

L'influence de l'épaisseur sur les gradients de température et les gradients de conversion a fait le sujet d'études, en particulier par Mallick et Raghupathi [3], Stevenson [4], Kenny *et al.*[5], Bogetti et Gillespie [1], Yi et Hilton [6], Kim et Lee [7], Twardowski *et al.*[8], Teplinsky et Gutman [9] et Bailey *et al.*[10]. En général, une augmentation de l'épaisseur accroît les gradients de température, augmente la température de l'exotherme et, en conséquence, aggrave les gradients de conversion.

Au début du cycle de cuisson, les surfaces du composite en contact avec le moule se réchauffent très rapidement et atteignent la température de cuisson en premier. La mi-épaisseur du composite demeure à la température initiale plus longtemps, va éventuellement se réchauffer et atteindre la température de cuisson. Évidemment, cette situation est due à la faible conductivité thermique des résines polymères et les renforts comme le verre ou le Kevlar. On observe donc un gradient thermique initial qui s'aggrave plus l'épaisseur est importante et plus la différence de température entre le matériau et le moule est augmentée.

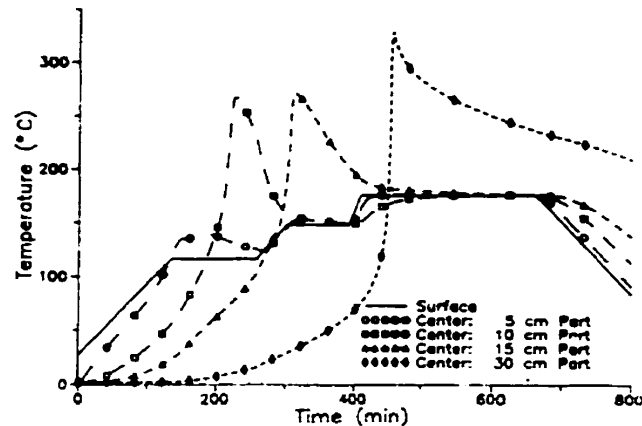
La cuisson des résines thermodurcissables procède par une réaction exothermique. La chaleur libérée par la réaction de polymérisation est en général très importante et contribue à la chauffe du matériau. En surface, la chaleur dégagée par la réaction de

réticulation est facilement dégagée, soit par convection, soit par conduction à l'outillage. Par contre, plus on se rapproche de la mi-épaisseur, la distance que doit parcourir la chaleur augmente. La conductivité thermique des polymères étant généralement faible, le temps de conduction de chaleur devient très grand. Lorsque le taux de génération de chaleur de réaction surpasse le taux de conduction hors du matériau, la température augmente très rapidement et la température de cuisson est vite surpassée. Cette augmentation locale de la température est généralement connue sous le nom de 'exotherme' et peut devenir excessive, allant jusqu'à la température de dégradation de la résine. La dégradation thermique de la résine peut causer une réduction importante de la qualité et de la performance mécanique de la structure [1]. La Figure 1.1 illustre l'effet additionnel de la chaleur de réaction des résines thermodurcissables sur le profil de température au milieu d'un composite polyester/verre. La température de l'exotherme atteint 200°C, plus de 50°C au dessus de la température de cuisson. Il est donc important de minimiser la température de l'exotherme et de s'assurer de demeurer sous la température de dégradation de la matrice.



**Figure 1.1** Exotherme dans un composite épais lors de la cuisson [11]

L'effet de l'épaisseur sur la température de l'exotherme est illustré à la Figure 1.2. Deux points importants peuvent être soulevés. Premièrement, la température de l'exotherme augmente graduellement en fonction de l'épaisseur. Deuxièmement, l'exotherme est repoussé dans le temps.



**Figure 1.2** Augmentation de l'exotherme en fonction de l'épaisseur [8]

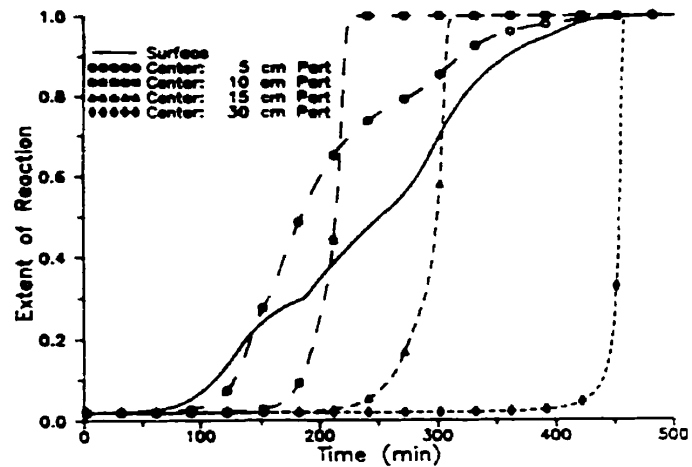
La faible conductivité thermique des composites mène alors à une progression non-uniforme de la cuisson à travers l'épaisseur. Effectivement, la surface du composite atteint la température de réaction de la résine en premier. Lorsque la mi-épaisseur atteint à son tour la température d'initiation de réaction, la réticulation de la résine en surface est déjà bien avancée. Par la suite, en raison de la chaleur dégagée par la réaction de polymérisation, la température à la mi-épaisseur augmente très rapidement ce qui fait accélérer la réaction de cuisson. Ainsi, la conversion à la mi-épaisseur atteint très rapidement le degré de conversion en surface et peut la dépasser.

Deux cas peuvent survenir et l'occurrence de chaque cas dépend des paramètres des matériaux et des paramètres de contrôle du procédé. La Figure 1.3 présente les profils de conversions pour les profils de température montrés à la Figure 1.2.

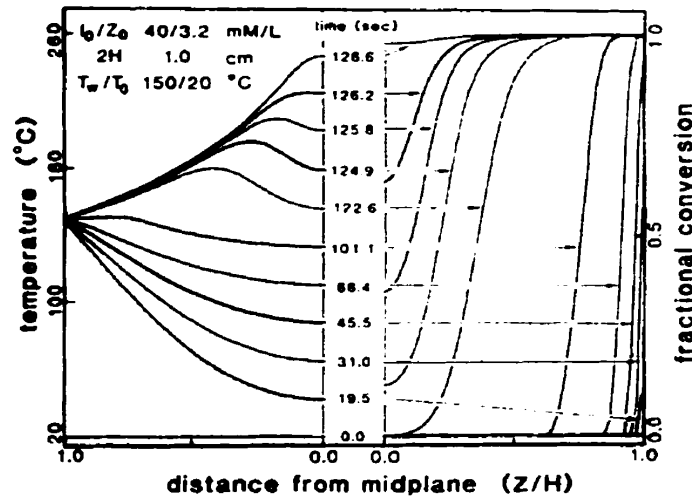
Le profil de conversion du composite de 30cm d'épaisseur, montré à la Figure 1.3, illustre le cas d'une cuisson progressant de la surface vers la mi-épaisseur ('outside-in'). Dans ce cas, la résine en surface a eu assez de temps pour compléter sa cuisson bien avant que la mi-épaisseur n'atteigne la température de réaction (voir Figure 1.2). Par contre, en raison de l'exotherme important, la cuisson à la mi-épaisseur s'initie, puis se complète en très peu de temps. Généralement, la cuisson est perçue comme un front de



solidification qui se propage de la surface vers la mi-épaisseur, souvent décrite comme une vague exothermique [4], comme l'illustre la Figure 1.4. Ce genre de comportement est typique des systèmes de résine à très forte réactivité tel que les résines polyester qui ont un temps de réaction très court comparé au temps de conduction beaucoup plus long.



**Figure 1.3** Profils de conversion en fonction de l'épaisseur du composite [8]



**Figure 1.4** Propagation de l'exotherme à travers un composite épais [4]

Le composite de 10cm d'épaisseur présente le cas d'une cuisson progressant de la mi-épaisseur vers la surface ('inside-out'). Dans cette séquence, montré à la Figure 1.3, la conversion en surface progresse lentement. Lorsque la mi-épaisseur atteint la température de réaction, la conversion en surface est très faible. Par contre, la température à la mi-épaisseur va augmenter très rapidement en raison de l'exotherme et, en conséquence, la conversion de la résine sera très rapide. La résine à la mi-épaisseur atteindra une cuisson complète tandis que la résine en surface a une conversion faible. Éventuellement, la conversion se complétera en surface.

Michaud *et al.* [12] suggèrent que le point de croisement des profils de conversion en surface et à la mi-épaisseur représente un paramètre important dans la fabrication des composites épais. Ce point indique le moment où la cuisson change de direction comme dans le cas du composite de 10cm d'épais montré à la Figure 1.3. Plus le point de renversement se rapproche du point de gel de la résine, moins les contraintes résiduelles seront importantes dans le composite une fois la cuisson complétée. Par contre, un compromis est nécessaire entre l'uniformité du gel à travers la section, et le temps requis pour accomplir une cuisson complète du composite.

Plusieurs auteurs ont tenté de caractériser le comportement thermique des composites épais par des nombres non-dimensionnels. Ces nombres sont utiles pour déterminer la tendance d'un composite envers une cuisson non-uniforme. On peut donc utiliser ces nombres pour qualifier 'l'épaisseur' du composite. En particulier, on peut noter le nombre de Damköhler,  $Gr$  [2,4], et le nombre de Deborah,  $De$  [5,13].

Dans un travail de recherche visant la modélisation du moulages des pâtes SMC, Stevenson [4] présente une méthode permettant de déterminer la mesure du couplage entre la chaleur de réaction et le transfert de chaleur par conduction. Il considère les temps et taux caractéristiques de réaction et de conduction pour définir le nombre de Damköhler  $Gr$ . Le nombre de Damköhler est défini par le rapport du taux de génération de chaleur de réaction au taux de conduction de chaleur dans le matériau :

$$Gr = \left( \frac{t_{cnd}}{t_r} \right) \times \left( \frac{\Delta T_{ad}}{\Delta T_{op}} \right) \quad (1.1)$$

qui devient , selon White [2] :

$$Gr = \frac{\gamma H_R}{C_p t_r} \cdot \frac{h^2}{\alpha (T_w - T_0)} \quad (1.2)$$

où :

$t_{cnd}$	temps caractéristique pour la conduction de chaleur (égal à $h^2/\alpha$ )
$t_r$	temps caractéristique de réaction
$\Delta T_{ad}$	hausse adiabatique de température
$\Delta T_{op}$	différence de température opératoire (égal à $T_w - T_0$ )
$H_R$	chaleur de réaction de la résine
$\gamma$	fraction massique de résine
$h$	demi-épaisseur de la section
$C_p$	chaleur spécifique du composite
$\alpha$	diffusivité thermique du composite
$T_w$	température du moule
$T_0$	température initiale du matériau

Le temps caractéristique de réaction correspond au temps requis pour compléter la conversion de la résine à la température de moulage. Le temps caractéristique de conduction correspond au temps nécessaire pour que le milieu du composite atteigne la température de moulage. Tandis que le temps caractéristique de réaction est fixe pour un système à une température de cuisson donné, on peut comprendre que, plus l'épaisseur augmente, plus le temps de conduction augmente. En conséquence, les problèmes de non-uniformité de cuisson sont amplifiés. La hausse adiabatique de température se définit par une augmentation de la température due à la chaleur de réaction sans qu'il y ait de perte de chaleur et correspond à la chaleur de réaction par unité de masse de composite divisée par la chaleur spécifique du composite :

$$\Delta T_{ad} = \frac{\gamma H_R}{C_p} \quad (1.3)$$

Pour de petites valeurs de  $Gr$ , inférieures à 1.0, le profil thermique dans la section est déterminé principalement par la conduction de chaleur et on observe une condition uniforme de la température à travers la section, car le taux de génération de la chaleur de réaction n'est pas suffisant pour causer une accumulation de chaleur à la mi-épaisseur du composite. L'uniformité de la température est caractéristique des sections minces. Par contre, pour des valeurs de  $Gr$  plus élevées, le taux de génération de la chaleur de réaction est dominant. Des gradients de température importants se développent en raison de l'augmentation rapide de la température à la mi-épaisseur, qui va rapidement dépasser la température du moule puisque le temps de conduction est très long. Le nombre de Damköhler démontre que l'épaisseur et la température de cuisson sont des paramètres importants dans le comportement thermique du composite. Par contre, on s'aperçoit que les paramètres des matériaux jouent également un rôle déterminant sur ce comportement. White [2] utilise le nombre de Damköhler pour définir l'épaisseur d'un composite en fonction de son comportement thermique en cuisson.

Tout comme le nombre de Damköhler, un deuxième nombre non-dimensionnel utilisé par Kenny *et al.* [5], nommé le nombre de Deborah  $De$ , est utilisé pour définir le rapport entre l'accumulation de chaleur et le transfert de chaleur par conduction dans le composite. Le nombre de diffusion de Deborah  $De$  est généralement défini comme le rapport du temps caractéristique de l'événement au temps de diffusion. Le nombre de Deborah tel qu'utilisé par Kenny *et al.* [5] se calcule par :

$$De = \frac{\kappa t_g}{\rho C_p h^2} \quad (1.4)$$

où :  $\kappa$  la conductivité thermique du composite  
 $t_g$  le temps de gel  
 $\rho$  la densité du composite  
 (pour les autres symboles voir équation 1.2)

Plus la valeur de  $De$  est élevée, plus le comportement est typique des composites minces car il y a moins de problèmes d'accumulation de chaleur. Les valeurs typiques de  $De$  pour les structures minces en verre/polyester sont de l'ordre de 0.1, tandis que pour les systèmes carbone/époxy les valeurs typiques de  $De$  sont autour de 10 [13]. Cette différence est attribuée à la plus grande différence de conductivité thermique des renforts de carbone et le temps de gel plus long des résine époxy.

La température de l'exotherme est la deuxième caractéristique importante de la cuisson des composites épais. Il est démontré que la température de l'exotherme peut rapidement atteindre un maximum prédit par la théorie adiabatique lorsque l'épaisseur du composite dépasse une valeur critique. Cet aspect des composites épais a fait le sujet de plusieurs discussion [5,4,10]. Stevenson [4] a suggéré que la température de l'exotherme atteindra un maximum et sera indépendante de l'épaisseur. Bailey et al. [10] ont démontré par simulation que la température de l'exotherme augmente avec l'épaisseur et atteint un maximum à partir d'une épaisseur critique prédit par la solution adiabatique théorique (équation 1.5). Le plafonnement de la température de l'exotherme tel que prédit par la solution adiabatique est illustré à la Figure 1.5.

$$T_{p,max} = T_w + \Delta T_{ad} \quad (1.5)$$

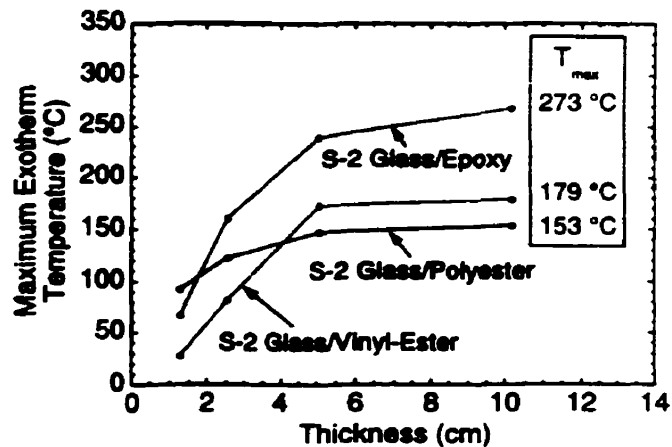
où  $T_{p,max}$  la température maximale de l'exotherme  
(pour les autres symboles voir équation 1.2)

Kenny et al. [5] définissent deux valeurs de demi-épaisseur caractéristiques pour prédire le comportement de la cuisson du composite. La première valeur  $h_{ad}$ , définit la demi épaisseur à partir de laquelle leur composite (carbone/époxy) présente un comportement 'virtuellement' adiabatique :

$$h_{ad} = \sqrt{\frac{\kappa}{\rho C_p K_0 \exp(-E_a / RT)}} \quad (1.6)$$

Pour les équations 1.6 et 1.7 :

- $K_0$  le facteur de fréquence d'Arrhénius de la résine
- $E_a$  l'énergie d'activation de la résine
- $R$  la constante universelle des gaz parfaits
- $T$  la température de cuisson



**Figure 1.5** Température de l'exotherme en fonction de l'épaisseur [10]

La deuxième définition de demi-épaisseur caractéristique  $h_{iso}$ , correspond au cas où la cuisson est principalement uniforme et le maximum de différence de température entre la surface et la mi-épaisseur est un (1) degré Kelvin :

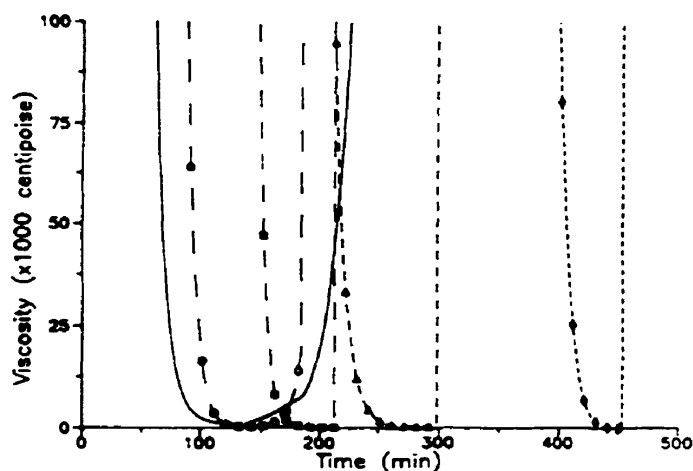
$$h_{iso} = \sqrt{\frac{4\kappa}{\rho H_R K_0 \exp(-E_a / RT)}} \quad (1.7)$$

Une évaluation des nombres caractéristiques non-dimensionnels peut aider à prédire les problèmes thermiques relatif au choix des matériaux et donc permet de choisir les paramètres du procédé en conséquence. Évidemment, il est désirable de choisir les paramètres de façon à ce que le cas adiabatique soit évité et que le comportement de la cuisson soit le plus uniforme possible.

### 1.1.2 Caractéristiques de la consolidation des composites épais

L'influence de l'épaisseur sur la consolidation a été étudiée, en particulier, par Kim *et al.* [14], Twardowski *et al.* [114], Young [15] et Shin *et al.* [16]. La cuisson non-uniforme a la plus grande influence sur la consolidation des composites épais. La consolidation se qualifie en terme de compaction des plis et l'élimination des vides.

Afin d'effectuer une compaction complète du composite, la viscosité de la résine doit baisser à son minimum uniformément à travers la section et pendant une période suffisamment longue [8,17]. En raison des gradients de température dans les composites épais, un gradient de viscosité sera formé à travers l'épaisseur, avec la viscosité minimum en surface. La Figure 1.6 présente les profils de viscosité de la résine pour les épaisseurs montrées aux Figure 1.2 et 1.3. La ligne solide représente le profil de viscosité en surface et la ligne pointillée à droite représente le profil de viscosité à la mi-épaisseur du composite de 30cm d'épais.



**Figure 1.6** Profils de viscosité en fonction de l'épaisseur [8]

Lorsqu'une pression de consolidation est appliquée, la résine en surface va s'écouler tandis que la résine au milieu est trop visqueuse pour s'écouler. La résine en surface commence à réticuler en premier et va éventuellement passer au gel. Après le

gel, aucun autre écoulement de résine n'est possible. Lorsque la résine à la mi-épaisseur se réchauffe et que sa viscosité baisse, elle ne pourra pas être évacuée car une couche imperméable et solide s'est créée tout autour et empêche l'écoulement de la résine [2,8,17]. On peut donc observer une couche en surface avec une bonne consolidation avec un taux de renfort élevé et une zone centrale riche en résine avec une mauvaise consolidation et un taux de renfort plus faible.

Une bonne consolidation est importante. Elle réduit la quantité de résine, ce qui réduit la quantité de chaleur de réaction du composite, et aide à augmenter la conductivité thermique car les renforts ont généralement une meilleure conductivité thermique que la résine [8,17]. Puisque la réticulation de la résine engendre un retrait volumétrique qui est connu pour contribuer directement aux contraintes résiduelles dans le composite, une réduction du contenu de résine est donc bénéfique. De plus, une consolidation uniforme entraîne nécessairement une uniformité des propriétés mécaniques et une meilleure qualité de la structure.

White [2] définit le nombre non-dimensionnel  $\beta$ , pour évaluer le rapport entre le temps de consolidation et le temps de gel d'un composite épais. Il est donc possible d'évaluer le potentiel des problèmes de consolidation d'un composite laminé en fonction de l'épaisseur.

$$\beta = \frac{t_{consolidation}}{t_{gel}} \quad (1.8)$$

$\beta$  se calcule par :

$$\beta = \frac{\left( \frac{h^2 \Delta v_f \mu(T)}{S \Delta P} \right)}{t_{gel}} \quad (1.9)$$

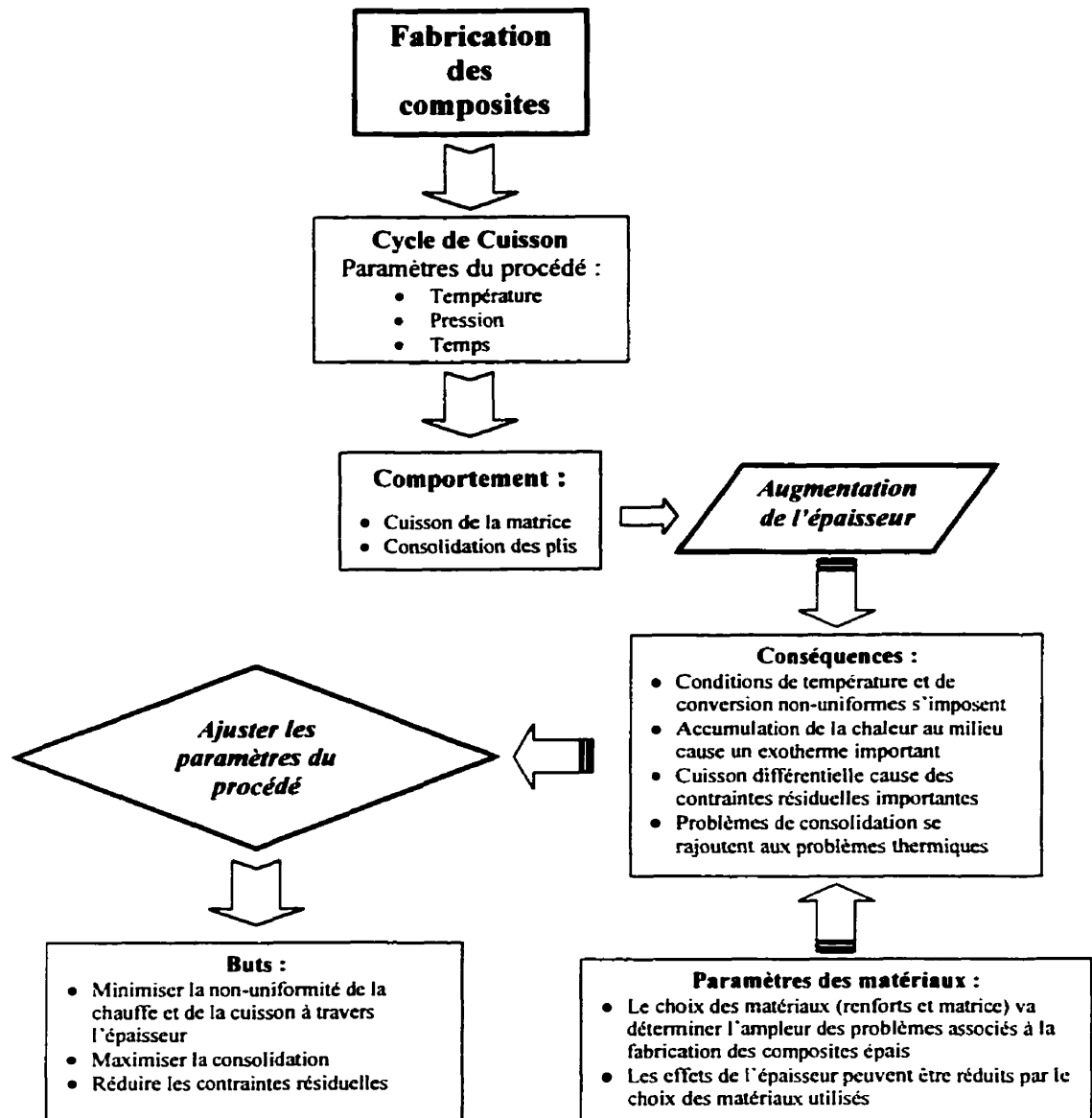


où	$\Delta v_f$	variation de la fraction volumique de renforts désirée
	$\Delta P$	différentiel de pression
	$S_{\perp}$	perméabilité transverse du composite
	$\mu(T)$	fonction de viscosité à la température de cuisson
	$T$	température de cuisson
	$t_{gel}$	temps de gel du système

Le temps de consolidation correspond au temps requis pour effectuer une consolidation complète et uniforme sur toute l'épaisseur du composite. Le nombre  $\beta$  est donc le rapport du temps caractéristique de compaction transverse au temps caractéristique de gel du système. Pour des valeurs de  $\beta$  supérieures à 1.0, la consolidation est incomplète au moment du gel. Donc, une résine avec un temps de gel plus long et une viscosité plus basse favorise la consolidation d'un composite épais. La pression et la température de cuisson sont donc des paramètres déterminants pour le comportement de consolidation du composite.

### 1.1.3 Influence des paramètres sur la mise en forme des composites épais

Afin de bien ajuster les paramètres de contrôle du procédé de fabrication, l'influence de ces paramètres sur le comportement de la cuisson et de la consolidation du composite doit être bien comprise. Certains de ces paramètres du procédé paraissant secondaires pour les faibles épaisseurs deviennent déterminants pour les plus grandes épaisseurs. Selon la performance et les propriétés mécaniques désirées, le choix des matériaux constitutifs déterminera les propriétés physiques, thermiques et chimiques du composite. Les paramètres du procédé devront être ajustés en conséquence afin de minimiser la non-uniformité de la chauffe et maximiser la consolidation à travers l'épaisseur. Le diagramme de la Figure 1.7 schématise la manière dont les paramètres de contrôle du procédé et les paramètres des matériaux interviennent dans la mise en forme des composites. Les paramètres de contrôle du procédé et les paramètres des matériaux dont nous allons discuter sont énumérés au Tableau 1.1.



**Figure 1.7** Schématique de la fabrication des composites épais

### 1.1.3.1 Paramètres de contrôle du procédé

La cuisson du composite est généralement déterminée par les paramètres de contrôle du procédé. Ceux-ci peuvent être ajustés pour optimiser la cuisson et le temps de cycle du procédé.

**Tableau 1.1** Paramètres de contrôle du procédé et des matériaux

Paramètres du procédé	Paramètres des matériaux
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cycle de température : température et temps</li> <li>• Cycle de consolidation : pression et temps</li> <li>• Température initiale du composite</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Propriétés thermiques : densité, conductivité thermique, chaleur spécifique</li> <li>• Cinétique de cuisson : chaleur de réaction, énergie d'activation, facteur de fréquence</li> <li>• Rapport des pourcentages des matériaux</li> </ul>

Le cycle de température est défini par un profil de température qui peut consister d'une combinaison d'étapes de chauffe, étapes isothermes et étapes de refroidissement. Le cycle de température de cuisson a une influence importante sur plusieurs aspects de la cuisson des composites épais. Il a été démontré qu'une température de moulage plus élevée augmente la température de l'exotherme et réduit le temps pour atteindre l'exotherme [3]. Plus la différence initiale de température entre le moule et le composite est grande, plus le gradient de température à travers l'épaisseur du composite est important. Le phénomène de cuisson en vague, progressant de la surface vers le milieu est donc accentué et, en conséquence, les gradients de conversion dans l'épaisseur sont aggravés [4].

Hjellming et Walker [17] ont trouvé que la température de l'exotherme était très sensible aux petites variations de la température de cuisson durant les étapes finales de la cuisson. Une telle sensibilité demande des ajustements précis de la température de

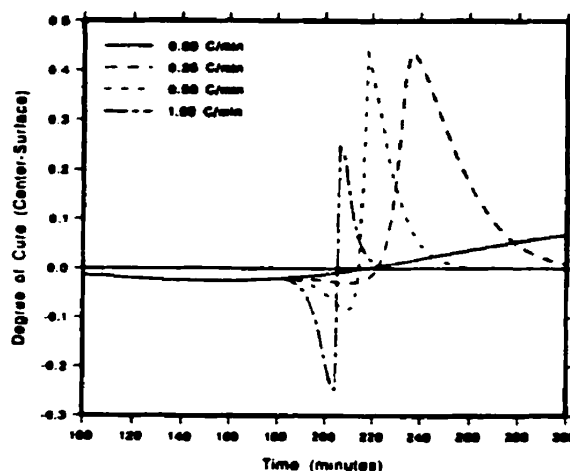
cuisson durant l'étape finale du cycle de cuisson afin d'éviter que la température de dégradation de la matrice soit atteinte. Une fois que la conversion à la mi-épaisseur est complétée, la température de cuisson peut être augmentée rapidement pour compléter la cuisson en surface.

Pour minimiser les gradients de température durant l'étape de chauffe, l'approche typique est d'augmenter graduellement la température du composite et d'effectuer la cuisson à de basses températures. Cette approche résulte en un temps de cycle très rallongé [3] et peut affecter de façon significative la conversion finale de la résine [12]. Généralement, la cinétique de cuisson des résines est étudiée pour des températures élevées. Ainsi la cinétique de cuisson peut changer de façon significative lorsque la cuisson est effectuée à très basse température [12,18]. Le degré de conversion final est réduit et la poste-cuisson est souvent la seule solution pour augmenter le degré de conversion. Par contre, une poste cuisson peut avoir un effet néfaste sur le niveau des contraintes résiduelles dans le composite [19].

Twardowski *et al.* [8] indiquent que les taux de chauffe plus lents aident à uniformiser la température à travers le composite. Le taux de chauffe initial n'a pas beaucoup d'influence sur la température de l'exotherme si la température finale permet de limiter la vitesse de réaction à des valeurs relativement basses. Par contre, une fois que le taux de réaction devient important, le taux de chauffe des étapes subséquentes influencent énormément le profil de température et la température de l'exotherme [1]. L'effet du taux de chauffe sur le gradient de conversion entre la surface et le milieu pendant la phase de réaction est démontré à la Figure 1.8.

Plusieurs auteurs ont incorporé au cycle de cuisson des étapes de refroidissement suivis d'étapes de chauffe pour tenter de contrôler la température de l'exotherme et réduire les gradients de température au cours de la cuisson du composite. On peut citer en particulier les travaux de Kim et Lee [7], Martinez [20] et Chang *et al.* [21]. Tous ont déterminé des cycles de cuisson avec étapes de refroidissement, permettant de réduire la température de l'exotherme et maximiser l'uniformité de la température sans pour autant

rallonger le temps du cycle de cuisson. Martinez [20] en particulier a obtenu une réduction de près de 4 heures sur un cycle de cuisson qui prenait initialement 10 heures sans dépasser la température limite de dégradation de la résine. Par contre, il note que l'effet des cycles de cuisson accélérés sur la consolidation et l'élimination des vides doit être étudié.

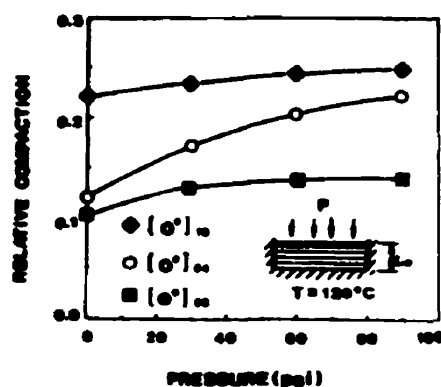


**Figure 1.8** Effet du taux de chauffe sur la non-uniformité de la cuisson [1]

Kim *et al.* [14] ont démontré expérimentalement que la pression était le paramètre qui affectait le plus la compaction lorsque l'épaisseur du composite était augmentée. Bien qu'une augmentation de la pression augmente la compaction relative pour des petites épaisseurs (16 plis), l'effet est moins marqué pour les grandes épaisseurs. La relation entre la pression et la compaction relative est illustrée à la Figure 1.9.

L'effet de la pression de consolidation pour les composites épais a été également étudié par Young [15]. Il indique qu'une sélection judicieuse des paramètres tels que le temps, la pression et la température vont ensemble produire un composite de bonne qualité, bien consolidé et bien cuit. Un bon contrôle de la pression de consolidation et de la température est nécessaire afin de réduire la viscosité de la résine et évacuer toute résine excédentaire avant qu'elle ne passe au gel. Il a trouvé que les composites plus

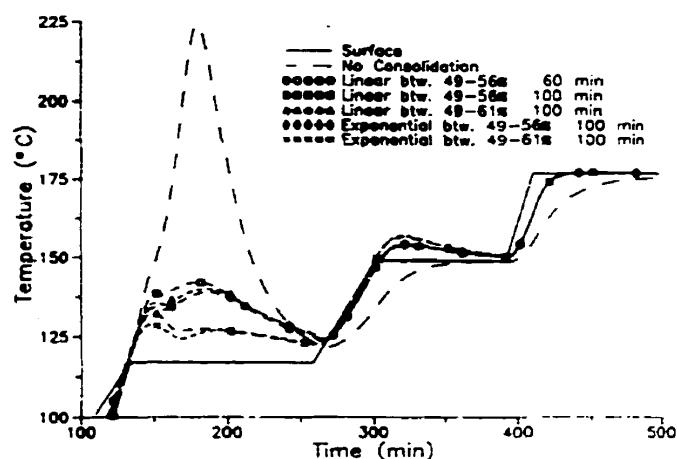
épais prennent plus de temps à évacuer la résine en raison de la distance d'écoulement plus longue. Dans certains cas, la consolidation ne pouvait être complétée avant le gel, ce qui résultait dans une zone riche en résine et mal consolidée au milieu. Ainsi, une analyse de la variation de la viscosité et du procédé de compaction est requise pour optimiser la consolidation. Si la résine s'écoule dans le plan de renforts, il en résulte une meilleure consolidation. Dans ce cas une pression nominale doit être maintenue sur les côtés pour prévenir un écoulement excessif de la résine lorsqu'elle atteint sa viscosité minimale. Puisque l'épaisseur finale du composite est réduite avec une pression de consolidation, la variation de température entre la surface et le milieu est réduite. Le même comportement était observé pour le degré de conversion. Young [15] a donc conclu que les plus hautes pression de consolidation tendent à améliorer la consolidation et l'uniformité de la cuisson.



**Figure 1.9** Relation entre la pression et la compaction relative en fonction de l'épaisseur du composite [14]

Bien que la pression de consolidation est très importante pour assurer une bonne qualité, le moment auquel il faut appliquer la pression et la séquence d'application de la pression ont été trouvés peu importants par Twardowski *et al.* [8]. Un modèle numérique a été utilisé pour vérifier l'effet de l'application linéaire et exponentielle de la pression entre plusieurs degrés de conversion avant le gel, tel que montré à la Figure 1.10. Les résultats démontrent bien que la consolidation est très importante. La pression doit être

appliquée au moment où la viscosité de la résine a augmenté suffisamment pour éviter un écoulement excessif et avant que la résine ne passe au gel. Sinon, il y a le risque d'emprisonner des bulles d'air présentes entre les plis et dans la résine. Twardowski *et al.* [8] notent qu'une pression élevée initiale appliquée trop tôt peut éliminer trop de résine en surface surtout si le milieu n'a pas encore atteint une viscosité assez basse pour permettre l'écoulement de la résine. Cette situation causerait une consolidation non-uniforme, et la résine au milieu aurait à s'écouler à travers un lit de renfort avec une très basse perméabilité due au taux de renfort très élevé.



**Figure 1.10** Profils de température selon la séquence d'application de la pression [8]

La température initiale du matériau détermine principalement l'écart thermique initiale entre le matériau et le moule. Il a été démontré que plus la température initiale augmente, plus le temps pour atteindre l'exotherme est réduit et la température de l'exotherme baisse [3]. Ainsi la chaleur de réaction est libérée de façon plus graduelle et la température du composite est réduite [22]. La préchauffe du composite peut être effectuée dans un four à convection, à radio fréquences (RF), à irradiation par infrarouge (IR) et par micro-ondes. La température de préchauffe est toutefois limitée par le temps de gel et la température d'initiation de réaction.

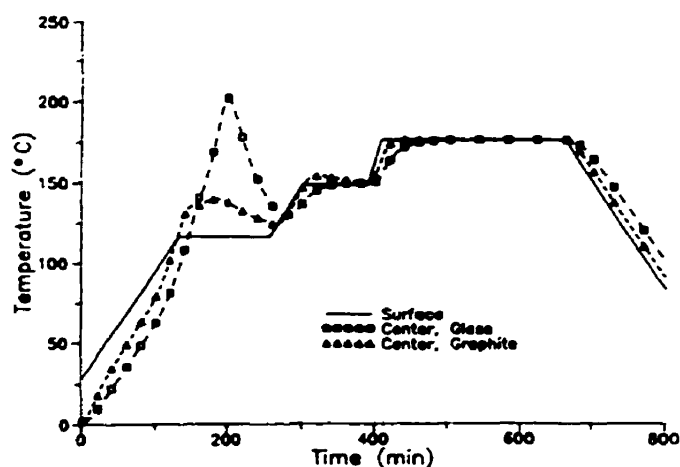
### 1.1.3.2 Paramètres des matériaux

Le choix des matériaux constitutants détermine principalement les paramètres thermiques du composite, la quantité de chaleur dégagée et le temps de réaction de la résine. En plus des renforts et des résines, l'utilisation d'additifs tel que les charges et les inhibiteurs ont une influence importante sur le comportement en cuisson des composites épais.

Les propriétés thermiques des composites tel que la densité, la conductivité thermique et la chaleur spécifique sont déterminées à partir des propriétés thermiques des renforts et des résines par la loi des mélanges. Il est généralement reconnu que les propriétés thermiques du composite changent avec le degré de conversion de la matrice. Mijovic et Wijawa [23] ont démontré que la variation de la conductivité thermique de la matrice a la plus grande influence sur le profil de température développé dans un composite carbone/époxy de 128 plis. En effet, la conductivité thermique d'une résine époxy peut augmenter de 127% lors de la cuisson [24]. En comparant plusieurs variantes de renforts de carbone et résines époxy, il a été trouvé que le changement de la densité des renforts a une influence plus marquée sur le développement de la température comparé à un changement de la densité de la matrice, de la chaleur spécifique des renforts et de la matrice, et de la conductivité thermique des renforts [23].

Le choix de renfort, par exemple fibre de carbone ou de verre, a un effet marqué sur le profil de température durant la cuisson, tel qu'illustré à la Figure 1.11. Cette différence marquée est attribuée à une plus grande conductivité thermique des renforts de carbone [8]. Des valeurs reportées pour la conductivité thermique des composites verre/polyester est  $12.6 \text{ W/(m } ^\circ\text{C)}$  alors que pour le carbone/époxy, elle est de  $44.6 \text{ W/(m } ^\circ\text{C)}$  [1]. On peut donc observer une accélération du chauffage à la mi-épaisseur, un temps réduit de l'exotherme pour les composites carbone/époxy et une température de l'exotherme réduite. Cette différence va donc affecter le profil de viscosité et influencer la consolidation.



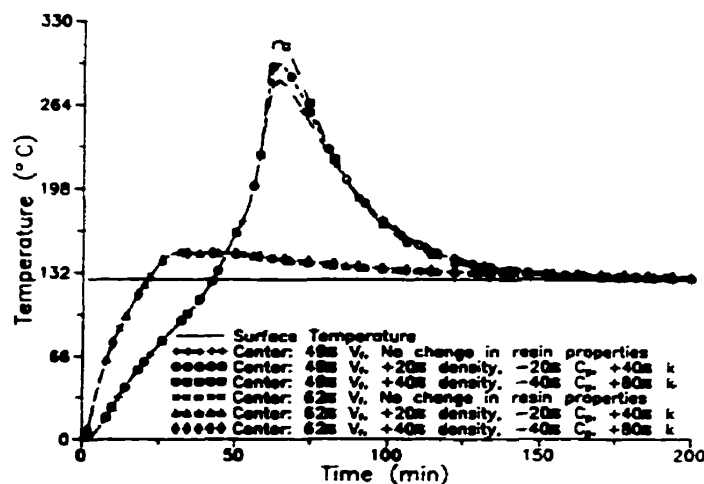


**Figure 1.11** Effet du choix de renfort sur le profil de température [8]

Une augmentation du taux de renfort augmente la conductivité thermique du composite. Dans le cas des composites graphite/époxy, Yi et Hilton [6] ont démontré que la conductivité thermique augmente plus de quatre fois lorsque le taux de renfort est augmenté de 0 à 70 %. Le taux de renfort aide donc à uniformiser les propriétés thermiques du composite car les propriétés thermiques et physiques des renforts ne changent pas avec la cuisson du composite [18]. L'effet du taux de renfort sur le profil de température peut être très important, tel qu'illustré à la Figure 1.12. Sur cette figure, on voit que l'augmentation du taux de renfort de 49% à 62% réduit la température de l'exotherme de 300°C à environ 150°C alors que des variations de 40% de la densité, de 40% de la chaleur spécifique et de 80% de la conductivité thermique du composite sont presque négligeables. Il faut aussi noter que l'effet du taux de renfort sur le profil de température augmente en fonction de l'augmentation de l'épaisseur du composite [6].

Les renforts et les charges sont thermiquement inertes. Ils agissent donc comme puits de chaleur. De plus, ils réduisent la quantité de résine dans le composite ce qui réduit la chaleur de réaction du composite, aide à uniformiser la température à travers la section et permet de diminuer la température de l'exotherme au milieu de la section [6]. Par contre, la chauffe du composite peut être ralentie dans le cas des renforts et charges

de verre qui sont moins conducteurs de chaleur que les renforts de carbone. Le type de charge peut donc beaucoup influencer la chaleur spécifique et la conductivité thermique du composite.



**Figure 1.12** Profil de température en fonction du taux de renfort (62% vs 49%) et des propriétés thermiques de la résine [8]

Les paramètres de la cinétique de cuisson des composites sont la chaleur de réaction, l'énergie d'activation et les facteurs de fréquence d'Arrhénius. Le choix de résine va directement déterminer la valeur de ces paramètres ainsi que la quantité et le taux de production de chaleur du composite. Le Tableau 1.2 présente les paramètres de cinétique de cuisson pour des composites à renforts de verre et résines polyester, vinylester et époxy [10].

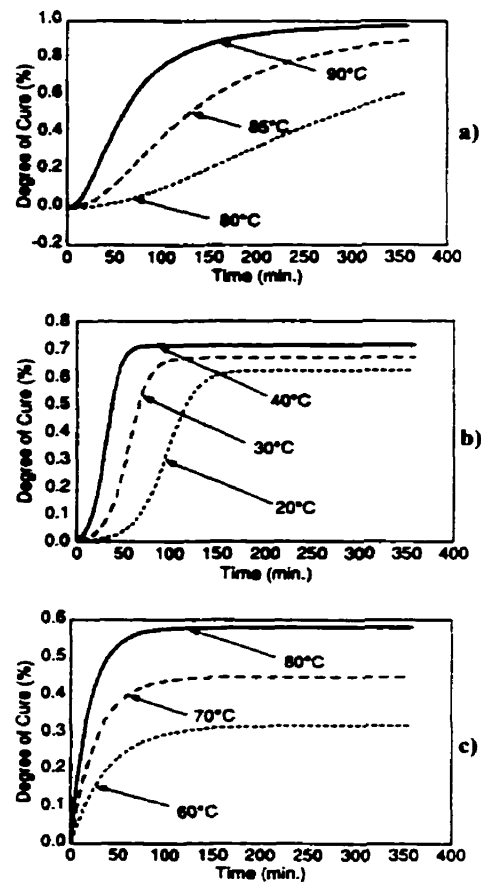
La chaleur de réaction de la résine joue un rôle important sur le profil de température lors de la cuisson. L'énergie d'activation  $E_{1,2}$  et le facteur de fréquence d'Arrhénius  $K_{1,2}$  déterminent la vitesse et la réactivité de la résine. Les résines avec des réactivités plus élevées démontrent des exothermes plus intenses en raison de la l'augmentation subite de la température tandis que pour les résines moins réactives, l'augmentation de la température sera moins importante [5]. Chaque système génère la chaleur de réaction en fonction du taux de conversion, qui est fonction de la température.

Ainsi on peut comprendre que lorsqu'il y a une accumulation de chaleur au moment de l'exotherme, le taux de conversion augmente en conséquence. L'effet de la différence de réactivité des résines sur la température de l'exotherme en fonction de l'épaisseur a été montré à la Figure 1.5. La différence de la cuisson et du taux de cuisson entre ces résines est montré à la Figure 1.13.

**Tableau 1.2** Paramètres de cinétique de cuisson de composites à base de trois résines différentes

Paramètres de cinétique de cuisson	S-2 Verre / Polyester	S-2 Verre / Vinylester	S-2 Verre / Époxy
$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0	3.80E+13	0.0
$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	3.70E+22	4.81E+02	3.59E+03
$E_1$ (J/mol)	0.0	9.63E+04	0.0
$E_2$ (J/mol)	1.67E+05	2.07E+04	3.28E+04
$H_R$ (J/g)	<b>77.5</b>	<b>189.0</b>	<b>256.0</b>

Les inhibiteurs ajoutés aux résines pour augmenter leur durée de vie en pot, ou 'pot life', peuvent augmenter sensiblement le cycle de cuisson d'un composite épais lorsque les températures de cuisson sont beaucoup plus basses [12]. En effet, le taux de consommation des inhibiteurs est très rapide à haute température, mais très lent aux basses températures. Donc, en raison des gradients de température retrouvés dans les composites épais, la concentration d'inhibiteur diminue plus rapidement en surface et amplifie le mécanisme de cuisson différentielle discuté plus tôt. Les catalyseurs et initiateurs accélèrent généralement la cinétique de cuisson de la résine, ce qui amplifie les problèmes d'augmentation de température dans les composites épais.



**Figure 1.13** Différence de cuisson a)polyester, b)vinylester, c)époxy. [10]

#### 1.1.4 Étude des contraintes résiduelles induites lors de la cuisson

La conséquence des gradients de température et des gradients de conversion des composites épais formés pendant le cycle de cuisson est la formation des contraintes résiduelles [9,25,26,27,28,29,30,31]. Ces contraintes résiduelles peuvent dans certains cas causer des fissures et délaminages dans la pièce, et induire des déformations dans la structure [25]. La résistance mécanique du composite est réduite par ces contraintes car elles demeurent dans la pièce après la fabrication et s'additionnent aux contraintes mécaniques lors de son utilisation [9]. Ceux-ci diminuent donc la résistance ultime de la

structure car elle est effectivement sous précontrainte [32]. De plus, si des fissures sont développées dans la section, la performance de la structure est compromise.

#### **1.1.4.1 Évolution des contraintes résiduelles lors de la cuisson**

L'analyse des contraintes résiduelles induites par le procédé de mise en forme est traditionnellement basée sur une différence des coefficients d'expansion thermique entre les renforts et la matrice, relatif à une baisse de température uniforme à travers le composite pendant l'étape de refroidissement [25]. Il était généralement présumé qu'aucune contrainte n'était formée avant la fin de la phase de cuisson car l'influence progressive de la polymérisation et l'augmentation de la température s'annulaient en raison de la nature viscoélastique de la résine aux températures élevées [33]. La théorie de la micromécanique des composites permet donc d'expliquer les déformations des laminés non-symétriques et de calculer les contraintes résiduelles retrouvées dans les composites minces suite au refroidissement à la fin du cycle de cuisson [19,33,34]. Une condition d'uniformité de température à travers l'épaisseur du composite durant la cuisson et pendant le refroidissement est présumée. L'analyse traditionnelle des contraintes s'applique seulement après une cuisson complète du composite et donc l'effet du retrait induit par la réticulation de la résine (retrait chimique) n'est pas considéré [35].

Pendant la cuisson du composite, trois types de variations dimensionnelles peuvent coexister : l'expansion thermique des renforts et de la résine non-réticulée pendant la chauffe du composite, le retrait chimique associé à la réticulation de la résine pendant la cuisson, et le retrait thermique des renforts et de la résine réticulée au refroidissement. Puisque la température du composite varie énormément pendant la cuisson, l'effet de l'expansion thermique et du retrait chimique sera simultané. De plus, le coefficient d'expansion thermique de la matrice peut augmenter par un ordre de magnitude, ou plus, lorsque sa température dépasse la température de transition vitreuse [30]. Une fois la cuisson complétée, seul le retrait thermique dû au refroidissement a lieu. Le Tableau 1.3 présente les valeurs typiques des coefficients d'expansion thermique

des renforts et résines ainsi que les pourcentages de retrait chimique associé à la réticulation des résines.

**Tableau 1.3** Coefficients d'expansion thermique et pourcentage de retrait chimique des matériaux constituants [36].

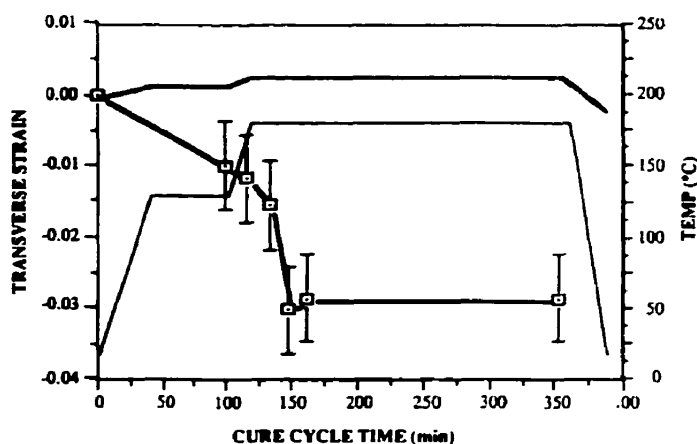
Matériau	Coefficient d'expansion thermique $\alpha_T$ ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	Pourcentage de retrait chimique $\alpha_C(\%)$
<b>Renforts</b>		
Verre-E	5	-
Carbone T-300	-0.6	-
<b>Résines</b>		
Epoxy	50 – 80	1 – 5
Polyester	50 – 80	5 – 12
Vinyl-ester	50 – 80	5 – 10

Les travaux de Kim et Hahn [35] ont démontré que des contraintes résiduelles relatives à la cuisson du composite se forment bien avant une cuisson complète de la résine et donc avant la fin du cycle de cuisson. La courbure d'un composite est directement reliée à la quantité de retrait différentiel entre la résine et les renforts, ce qui induit les contraintes suite au refroidissement. Ils ont associé la courbure développée par des composites non symétriques minces dont la cuisson était interrompue, puis refroidi, au développement de la résistance et du module d'Young de la résine. Ils ont observé que la résine développait une résistance en traction à partir du point de gel. De plus, la courbure des composites après le refroidissement augmentait subitement après le point de gel. Plus la cuisson était augmentée plus la courbure augmentait. Ainsi, il a été conclut que les contraintes résiduelles sont déjà présentes dans le composite à la fin du cycle de cuisson et que les contraintes thermiques dues au refroidissement sont additionnelles.

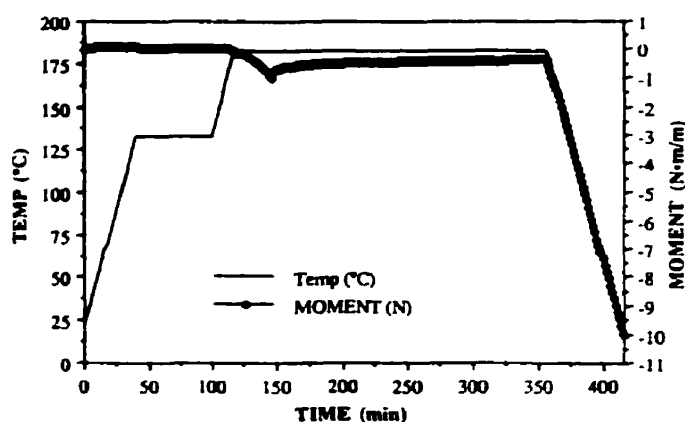
Par contre, le retrait associé à la polymérisation de la résine a lieu à haute température. La matrice partiellement réticulée a des propriétés mécaniques assez faibles et son comportement est hautement viscoélastique [32]. Dans ces conditions, l'effet du

retrait de polymérisation sera contré par les mécanismes de relaxation viscoélastique. White et Hahn [32,37] ont trouvés que pendant la cuisson, le retrait de polymérisation est nettement supérieur à l'expansion thermique de la résine (3% comparé à 0.5%). Toutefois ces déformations sont produisent tôt dans le cycle de cuisson et sont dissipées par relaxation viscoélastique. Selon la Figure 1.14, le retrait de polymérisation augmente subitement autour de 150 minutes (qui correspond approximativement au point de gel) tandis que l'expansion thermique transverse est visiblement indépendante du degré de conversion. On voit sur la Figure 1.15 que pendant l'étape isotherme à 177°C, le moment induit par le retrait de polymérisation baisse. La valeur finale du moment due aux contraintes de retrait de polymérisation représente moins que 4% du moment dû au retrait thermique de refroidissement du composite.

Les travaux de Kim et Hahn [35] et White et Hahn [32,37] ont permis de déterminer que les contraintes résiduelles dues au retrait de polymérisation peuvent se former pendant le cycle de cuisson mais sont marginales comparées aux contraintes résiduelles dues aux contractions thermiques différentielles entre la résine et les renforts. Par contre, ces travaux ont été effectués sur des plaques composites minces, où il existe des conditions d'uniformité de température et de cuisson.



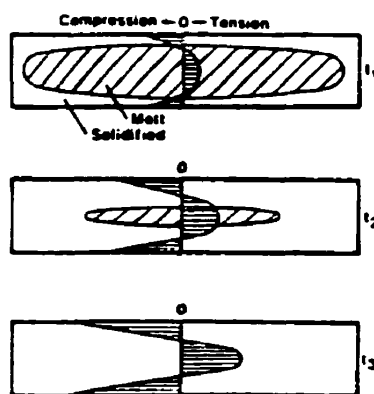
**Figure 1.14** Déformations dues au retrait de polymérisation et expansion thermique dans la direction transverse pendant la cuisson [37]



**Figure 1.15** Moment de fléchissement calculé pendant la mise en forme d'un composite mince  $[0^\circ/90^\circ]$  [37]

Les conditions de non-uniformité de la température à travers l'épaisseur d'un composite au moment de la solidification peut entraîner des contractions différentielles et induire des contraintes résiduelles plus sévères. Manson et Seferis [38] ont étudié le phénomène de refroidissement différentiel dans des composites unidirectionnels carbone/PEEK (une matrice thermoplastique) pour démontrer qu'une distribution de contraintes résiduelles est formée lorsque les contractions volumétriques dues au refroidissement de la matrice sont non-uniformes à travers l'épaisseur. Il est important de noter que ces effets agissent principalement dans la direction transverse car les renforts dominant dans la direction longitudinale et résistent aux effets des contractions de la matrice. D'autre part, puisque les surfaces du composite refroidissent en premier, la contraction volumétrique de la matrice en surface n'est pas restreinte par le milieu du composite qui est à une température bien plus élevée à laquelle les effets viscoélastiques sont importants. Par contre, lors du refroidissement du milieu, la couche solidifiée en surface résistera aux contractions. Ainsi, des contraintes résiduelles en tension sont formées au milieu du composite alors qu'en surface, ces contraintes résiduelles sont en compression, tel qu'illustré à la Figure 1.16.





**Figure 1.16** Contraintes thermiques résiduelles dues au refroidissement non-uniforme d'un composite carbone/PEEK [38]

Bogetti et Gillespie [25,26,27] ont étudié la formation des contraintes résiduelles résultant des gradients de température retrouvés dans les composites unidirectionnels épais à matrices thermodurcissables. Leur travaux se sont concentrés sur l'évolution des contraintes résiduelles sur le plan macroscopique, évalués à partir des variations volumétriques différentielles dues au retrait de polymérisation et au retrait thermique causées par les gradients de température et de degré de conversion. Les contraintes résiduelles étaient plus sévères lorsque les variations volumétriques au milieu du composite étaient retenues par une couche solidifiée en surface. Ces travaux évaluent la distribution et la grandeur des contraintes résiduelles selon les gradients de température relatifs au choix des paramètres du procédé et des matériaux.

Plus récemment, Corden *et al.*[39] ont étudiés la fissuration et mécanisme de délaminage dans des cylindres composites à parois épaisses moulées par RTM. Ce qu'ils ont trouvé confirme les remarques de Manson et Seferis [38], et Bogetti et Gillespie [25] concernant l'effet de conditions de contrainte sur les variations volumétriques. Leur travail est d'autant plus important que les composites épais étaient fabriqués sous des conditions de température uniforme et à basse température ( $< 40^{\circ}\text{C}$ ) où les effets de retrait thermique étaient négligeables. Des composites constitués de renforts principalement longitudinaux étaient libres de fissures et délaminages suite au cycle de

cuisson. Par contre, des composites constitués de renforts orientés dans la direction circonférentielle moulés sous des conditions identiques avaient développé des délaminages importants. Ainsi, lorsque les renforts étaient orientés longitudinalement, les variations volumétriques dues au retrait de polymérisation dans la direction radiale n'étaient pas retenues et donc n'induisaient pas de contraintes.

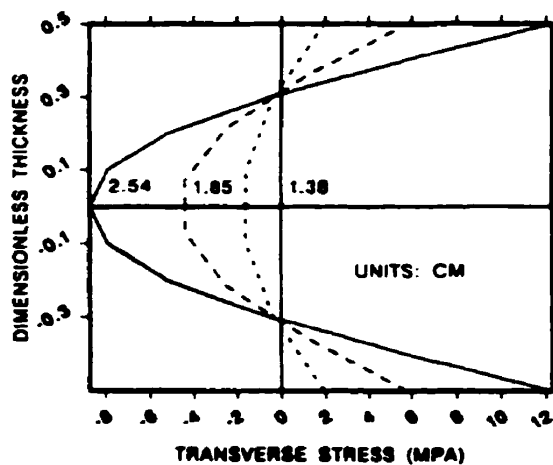
La fissuration et le délaminage ont été attribué par Wisnom *et al.* [30] et Stringer *et al.*[31] à la formation d'une pression hydrostatique due à une condition de contraintes en trois dimensions. La pression hydrostatique peut engendrer des contraintes résiduelles importantes en raison d'un module bulk relativement élevé même dans un état de cuisson partielle. Puisque la résistance mécanique de la résine est faible pendant la majorité du cycle de cuisson, il est postulé que ces contraintes sont responsables pour la fissuration et le délaminage.

#### 1.1.4.2 Effet de l'épaisseur

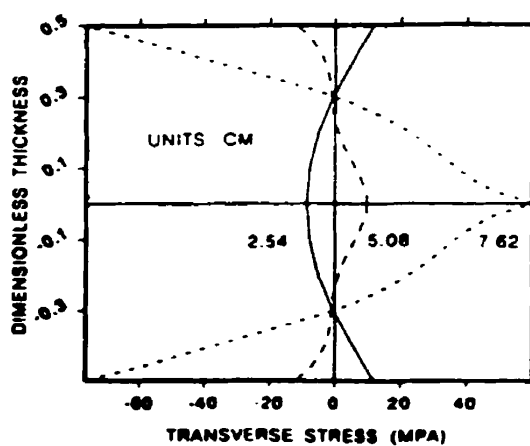
L'influence de l'épaisseur sur la formation des contraintes résiduelles est reliée aux gradients de température formés à travers l'épaisseur lors de la cuisson. Plus l'épaisseur est importante, plus les gradients de température sont sévères et, en conséquence, les contraintes résiduelles sont amplifiées.

Précédemment, à la section 1.1.1, deux séquences de cuisson ont été discutées : 1- la cuisson de l'intérieur vers la surface, et 2- la cuisson de la surface vers le milieu. Les deux cas présentent une cuisson non-uniforme à travers l'épaisseur et forment les conditions qui induisent des contraintes résiduelles dans les composites épais. La Figure 1.17 présente la distribution des contraintes pour le premier cas : la cuisson du milieu vers la surface. La Figure 1.18 illustre la distribution des contraintes résiduelles lorsque la cuisson progresse de la surface vers le milieu. Les distributions paraboliques des contraintes dans les deux cas sont équilibrées et ne causent pas de distorsion de la pièce. Par contre, si la cuisson n'est pas symétrique à travers l'épaisseur, la distribution des contraintes changera et il y aura une déformation de la pièce [25]. La cuisson du milieu

vers la surface cause des contraintes en compression au milieu et en tension en surface. Cette distribution peut mener à la formation de fissures en surface car le retrait de polymérisation est restreint par un noyau solide au milieu.



**Figure 1.17** Profil de contraintes résiduelles typique de la cuisson progressant de l'intérieur vers la surface [25]



**Figure 1.18** Renversement de profil de contraintes résiduelles relatif à une cuisson progressant de la surface vers le milieu [25]

Le cas de la cuisson en surface vers le milieu induit des contraintes en compression en surface et des contraintes en tension au milieu. Cette distribution plus

critique peut mener aux fissures et délaminages internes car les contractions volumétriques sont restreintes dans les trois dimensions. Le retrait de polymérisation au milieu est restreint par la couche solide en surface qui l'entoure et par les renforts dans la direction axiale. Donc, une pression hydrostatique se forme et induit des contraintes en tension. Puisque le degré de conversion de la résine à la mi-épaisseur est faible, sa résistance mécanique est faible. Si ces contraintes sont suffisamment élevées, la matrice ne peut résister à la pression interne et fissure.

Michaud *et al.* [12] ont indiqué que le point d'intersection des profils de conversion de la surface et du milieu représente une caractéristique importante pour les composites épais. Lorsque ce point d'intersection correspond au point de gel, le gel s'effectue en même temps à travers l'épaisseur. Il se peut donc les distributions de contraintes résiduelles soient inversées si ce point d'intersection correspond au point de gel, ce qui sous-entend un gel uniforme à travers le composite. Par conséquent, tout paramètre affectant les gradients de température et de degré de conversion aura un effet sur la formation des contraintes résiduelles. La meilleure façon de prévenir ces contraintes est de maximiser l'uniformité de la température à travers la section et éviter les conditions qui pourraient induire des pressions hydrostatiques dans le composite.

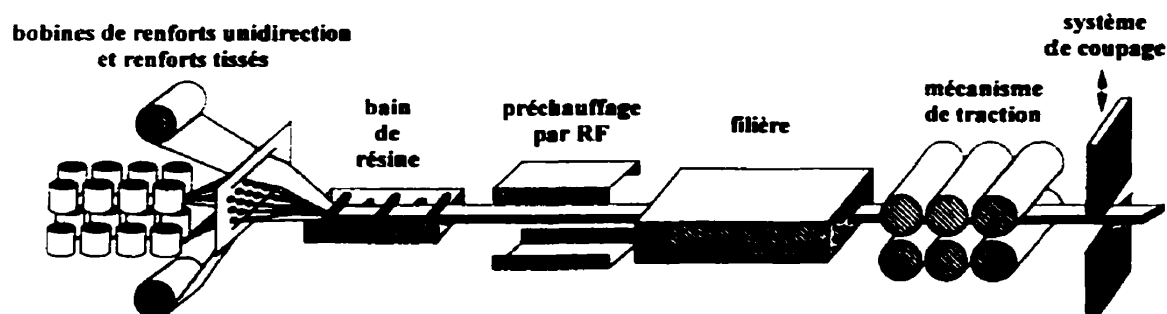
## 1.2 Le cas de la pultrusion

La pultrusion est un procédé de fabrication des matériaux composites de géométrie principalement linéaire et de section constante. C'est un procédé en continu qui permet de produire des pièces de section très simple telle qu'une tige ronde de petit diamètre ou des pièces de section complexes composées de multiples cavités à parois d'épaisseur variable et de grande dimension.

Ce procédé est une des plus anciennes méthodes de fabrication de matériaux composites. En effet, ses origines remontent à la fin des années 40. Les premiers brevets ont été accordés à des américains au début des années 50 [40]. Les premières applications de la pultrusion étaient la fabrication de cannes à pêche pour remplacer le

bambou qui devenait très coûteux à l'époque [41] et des tiges isolantes pour les installations électriques. Depuis, ce procédé a fait un grand essor et a connu une amélioration considérable du point de vue production, sophistication de l'équipement, complexité et performance des pièces produites.

Le principe de la pultrusion est relativement simple. Un schéma d'une ligne de pultrusion est montrée à la Figure 1.19. Il consiste de tirer un amas de renforts, principalement unidirectionnels orientés dans la direction du tirage, à travers un bain de résine afin de les imprégner. Cet amas est par la suite passé dans une filière chauffée pour consolider et effectuer la cuisson du composite. Le tout est tiré par un mécanisme de traction qui fait avancer la ligne à une vitesse constante. Une fois sorti de la filière, le composite pultrudé cuit est refroidi puis coupé à la longueur désirée. De cette façon des profilés de sections constantes avec des propriétés mécanique très avantageuses dans la direction longitudinale peuvent être produits à des taux de production supérieur à tout autre procédé de fabrication des composites et à de très grandes longueurs.



**Figure 1.19** Schéma d'une ligne de pultrusion typique [42]

Effectivement, la pultrusion est dite un procédé automatisé car les opérations typiques de fabrication des composites tels que le placement des renforts, le malaxage de la formulation de résine, l'imprégnation des renforts, la mise en forme, la cuisson et le découpage ont tous été automatisés et regroupés en une ligne pouvant opérer par elle-

même avec un minimum d'intervention. Une ligne de pultrusion peut donc opérer 24hr sur 24, 7 jours par semaine, en autant qu'il y a une source de matériaux constitutifs. Selon la forme pultrudée, des vitesses de ligne de 1.5 à 60 mètres par heure par cavité sont typiques [43]. La productivité d'une ligne de pultrusion est rapidement multipliée plusieurs fois par l'usage de filières à cavités multiples.

### **1.2.1 Vue sommaire sur le marché et les applications de la pultrusion**

Depuis 1987 nous avons pu observer une croissance importante de la part de marché du secteur de la pultrusion. En 1988 le marché américain se fixait autour de 36 000 tonnes de produit pultrudé pour une valeur de vente de US\$180 millions [44]. Ces chiffres ont presque doublés en 1993 lorsque la production américaine atteignait 60 000 tonnes pour un chiffre de vente de US\$360 millions [44]. Ces augmentations correspondent à des taux de croissance de marché moyennant entre 15 et 20% annuellement. Ce marché augmentera à plus de 100 000 tonnes au début du nouveau millénaire, atteignant une valeur de près de US\$850 millions [44]. À l'heure actuelle, le secteur de la pultrusion aux États Unis rassemble autour de 150 pultrudeurs [45].

En comparaison, le marché européen est nettement inférieur. En 1987, celui-ci n'affichait que 9 500 tonnes de produits ayant une valeur de US\$70 millions, et ce pour une cinquantaine de pultrudeurs [46]. Depuis, le marché européen a augmenté à près de 22 000 tonnes pour 1997 [46]. Ainsi, pendant que le marché américain voyait un essor de 12-15% annuellement, le marché européen ne progressait que de 10% [47].

Ces chiffres montrent des taux de croissance élevés et on peut prévoir un maintien ou une augmentation de croissance puisque la part du secteur de pultrusion ne compte que seulement 4-5% du marché des composites aux États Unis et 1% en Europe [48]. Dans les publications du secteur des composites, les articles abondent pour vanter le succès des entreprises en pultrusion à travers le monde [47,48,49,50,51,52,53]. Les domaines d'application des composites pultrudés les plus prometteurs sont : la construction, le transport et l'infrastructure [46, 54]. Ainsi, on peut s'attendre à d'autres

innovations du procédé et voir apparaître des sections pultrudées de plus en plus grandes et des sections encore plus épaisses, principalement dans les domaines naval, automobile et aérospatial [2,54]. Malheureusement, malgré l'ampleur de l'activité de recherche dans ce domaine, l'approche suivie en production demeure basée sur la méthode essai/erreur, ce qui n'aide pas la pultrusion à réaliser son plein potentiel.

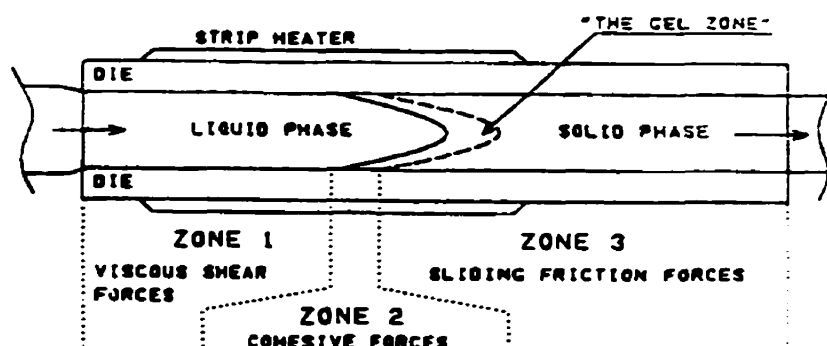
### **1.2.2 Le rôle de la filière dans la transformation du matériau**

La filière constitue l'élément le plus important de la ligne de pultrusion. Essentiellement, c'est un moule ouvert aux deux extrémités dont la cavité est de la forme du profil désiré. L'utilisation de mandrins flottants permet de fabriquer des profilés avec des cavités, par exemple des tuyaux. La filière est chauffée selon un profil de température permettant d'initier et compléter la cuisson du matériau passant à travers celui-ci. Le profil de température est déterminé en fonction du type de résine et de la vitesse de ligne de pultrusion de façon à obtenir une cuisson complète avant que le pultrudé sorte de la filière. La surface de la cavité est généralement chromée, produisant une surface la plus lisse possible afin de minimiser le collage et le frottement. Le chauffage de la filière peut être effectué par des plaquettes chauffantes montées en surface, par des cartouches insérées dans le moule ou par un système de canalisation à l'huile chauffée. L'entrée et la sortie de la filière sont généralement maintenues à des températures moins élevées pour éviter le gel de la résine à l'entrée et pour éviter un changement brusque de température à la sortie de la filière. La filière met en jeu plusieurs paramètres qui doivent être maîtrisés afin de pultruder avec succès.

Dès l'entrée dans la filière, le matériau devient le siège de transformations thermiques et chimiques. À mesure que le composite passe à travers la filière, la résine est transformé d'un état liquide, à un état de gel puis à l'état solide. Ces transformations sont illustrées à la Figure 1.20.

Les principaux paramètres impliqués dans la cuisson d'un composite sont la température, la pression et le temps. En pultrusion, la température et le temps découlent

des paramètres du procédé, notamment la vitesse de la ligne et le profil de température de la filière. La pression intervient pendant la cuisson mais elle découle des variations dimensionnelles résultant des transformations physiques et chimiques du matériau lorsque celui-ci passe à travers la filière.



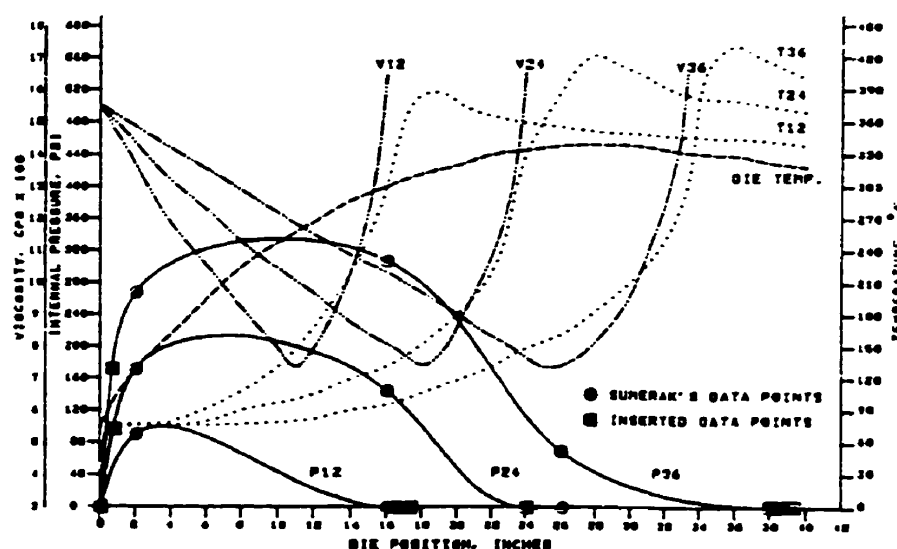
**Figure 1.20** Transformations d'état dans une filière de pultrusion [55]

La filière est chauffée selon un profil de température qui est contrôlé par des éléments chauffants placés sur la filière. Le paramètre temps intervient en fonction de la vitesse d'entraînement de la ligne de pultrusion et la longueur de la filière. À son entrée dans la filière, l'amas de renforts imprégnés subit une compression et une augmentation de température. En général, les bords de l'ouverture de la cavité de la filière sont finis avec un arrondi pour faciliter l'entrée de l'amas et éviter l'endommagement des fibres. L'amas a généralement des dimensions supérieures à celles de la cavité. Ainsi il y a une compression qui aide entre autre à évacuer les bulles d'air, améliorer l'imprégnation des renforts et fixer définitivement le rapport volumétrique des renforts et de la résine.

Les courbes de température, viscosité et pression de Sumerak [56], présentées à la Figure 1.21, démontrent les variations importantes et simultanées de ces variables lorsque le composite traverse la filière. À mesure que la température augmente, la viscosité de la résine se met à baisser. Après un certain temps elle atteint son minimum. Parallèlement, la résine et les renforts subissent des expansions en se réchauffant, ce qui introduit une



pression interne qui augmente en proportion du contenu de résine et de renforts et de leur coefficients d'expansion volumétriques respectifs. Après un certain temps, la résine atteint une température critique qui amorce la réaction de cuisson. À mesure que la cuisson progresse, la viscosité de la résine augmente. Lorsque celle-ci tend vers l'infini, la résine passe d'un état liquide visqueux à un état de gel. Parallèlement, la pression et la température au milieu de la section passent par des maximums puis commencent à baisser. Cette chute de pression est le résultat du retrait chimique associé à la réticulation de la résine. Après un certain temps, lorsque le retrait chimique dépasse l'expansion thermique qui, du fait de la baisse de température cause aussi une réduction du volume, le matériau se détache de la parois et la pression tombe à zéro. Ainsi, le composite se trouve sous un état de pression relativement importante au moment où la résine passe au gel, ce qui constitue la condition optimale pour la consolidation.



**Figure 1.21** Variation de la température, viscosité et pression [55]

À partir du moment où le matériau entre dans la filière, il absorbe la chaleur fournie par la filière. Cette chaleur fait augmenter la température de la résine, amorce et maintient la réaction de cuisson. Par contre la réaction est exothermique et génère elle-

même de la chaleur. Cette chaleur exothermique contribue à augmenter la température de la résine, ce qui la fait réagir d'avantage. Éventuellement, la température du composite va dépasser la température de la filière. À partir de ce moment, la cuisson est auto-alimentée et le flux de chaleur entre la filière et le composite change de direction.

### **1.2.3 Influence des paramètres du procédé**

Le procédé de pultrusion dépend de plusieurs paramètres qui influencent directement le comportement en cuisson du composite lorsque celui-ci passe à travers la filière. Les paramètres déterminants sont le profil de température de la filière, la vitesse de ligne et la température de préchauffe des matériaux. Ces paramètres vont non seulement déterminer la réponse thermique du composite pendant son passage à travers la filière, ils vont également déterminer la progression de la cuisson, la variation de la viscosité de la résine et la variation volumétrique (soit par expansion thermique ou par retrait chimique) le long de la filière. En retour, ceci détermine la position des zones liquides, de gel et solides dans la filière, la variation de la pression le long de la filière et la contribution de chaque zone sur la force de traction résistant l'avance du composite. Évidemment, lorsque les matériaux sont changés, la réponse thermique du nouveau composite sera complètement différente pour les mêmes valeurs de paramètres de procédé. De même, lorsque l'épaisseur du composite est augmentée, des changements importants dans le comportement de cuisson du composite sont observés.

#### **1.2.3.1 Température de la filière**

Selon Sumerak et Martin [57] le profil de température de chauffe de la filière est le paramètre de contrôle le plus important du procédé de pultrusion. Le profil de température détermine la vitesse de réaction, la position et l'amplitude de l'exotherme dans la filière. De plus, un matériau incorrectement cuit peut présenter la même apparence qu'un composite bien cuit mais va démontrer des mauvaises propriétés mécaniques et physiques. Un apport trop élevé de chaleur peut produire un composite avec des fissures ou délaminages. Ces déficiences nuisent à la résistance électrique et à

la corrosion du composite, et détériorent ses propriétés mécaniques et physiques. Un contrôle de l'apport de chaleur est donc très important. Le profil de température de la filière est un des deux facteurs qui affectent cet apport, l'autre est la vitesse de ligne.

Trivisano *et al.*[13] ont démontrés que l'utilisation d'un profil de température isotherme (une température égale tout le long de la filière) permet un contrôle limité sur les profils de température et de degré de conversion du composite. L'utilisation de zones multiples de température était donc justifiée. Pour éviter les fissures internes dans le cas de l'époxy, Hunter [55] a indiqué que lorsque la préchauffe n'était pas utilisée, un profil de chauffe à deux zones est bénéfique pour les profils jusqu'à 0.5 po. d'épaisseur.

Pour prévenir le gel prématuré de la résine à l'entrée de la filière, Chachad *et al.*[58] recommandent qu'une rampe de température graduelle est plus appropriée qu'un gradient sévère à l'entrée de la filière. Le profil de température devrait aussi assurer que le pic exotherme de la cuisson du composite ait lieu près du milieu de la filière, entre l'entrée et la sortie. La zone finale de la filière doit fournir suffisamment de chaleur au composite pour compléter la cuisson de la résine. Par contre, la température de la sortie soit être telle qu'un transfert de chaleur du composite vers la filière soit possible afin de réduire la température du composite avant sa sortie de la filière. Ceci réduit le potentiel à l'endommagement en raison d'un différentiel trop important de température entre le composite et l'air ambiant.

Les températures trop élevées résultent en une augmentation du gradient de température à travers l'épaisseur du composite, ce qui augmente le gradient de degré de conversion et donc la possibilité de contraintes résiduelles. Ces contraintes résiduelles sont une des causes d'initiation et de propagation de fissures [59]. De plus, il y a la possibilité du gel de la résine en surface ce qui crée une couche solide en surface qui adhère à la paroi de la filière et cause un très mauvais fini de surface du composite [60].

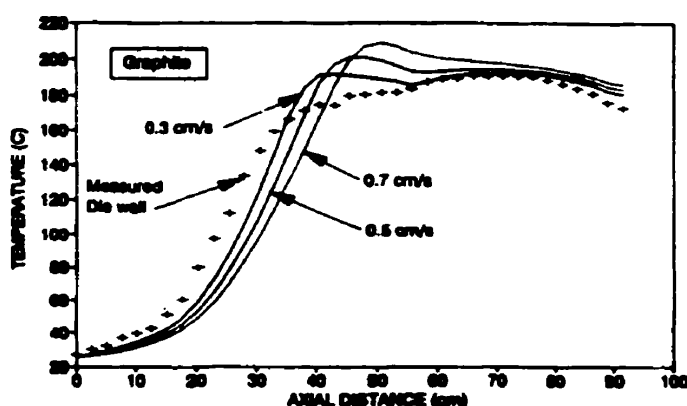
Une augmentation de la température de chauffe déplace l'exotherme vers l'entrée de la filière et résulte en une augmentation de la température de l'exotherme

[42,58,61,62,63]. En conséquence, on observe un déplacement similaire du profil de conversion et une augmentation du degré de conversion final du composite [58,63].

### 1.2.3.2 Vitesse de ligne

L'effet le plus marqué d'une augmentation de la vitesse de ligne est une augmentation du temps de réponse thermique du composite et une augmentation de la température de l'exotherme au milieu de la section [61,63,64,65,66]. De plus, la différence de température entre le centre du composite et sa surface augmente lorsque la vitesse augmente [58]. Ces effets sont illustrés à la Figure 1.22.

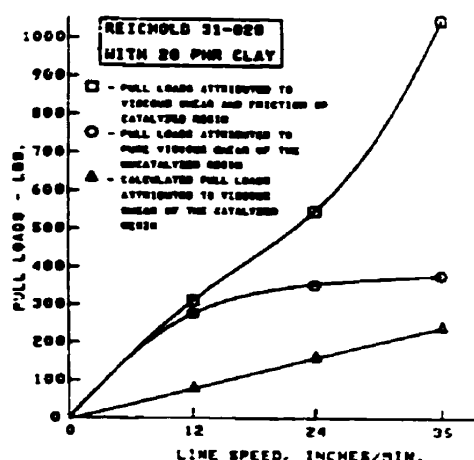
À son entrée dans le filière, le matériau absorbe de la chaleur et sa température augmente progressivement. Lorsque la résine se met à réticuler, la chaleur dégagée aide à faire augmenter d'avantage la température du matériau. Éventuellement, la température du matériau dépasse la température de la filière et atteint un maximum. La chaleur est par la suite dissipée par conduction à la filière. En augmentant la vitesse de ligne, le temps de résidence du matériaux dans la filière est réduit, donc initialement le matériau se réchauffe moins vite et par la suite la chaleur de réaction a moins de temps pour être dissipée vers la filière [66].



**Figure 1.22** Effet de l'augmentation de la vitesse de ligne [66]

Gorthala *et al.* [63], et Wu et Joseph [65] ont observé que l'augmentation de la vitesse de ligne affecte de la même façon les profil de conversion et de viscosité de la résine. Quand la vitesse de ligne est augmentée, le profil de conversion est déplacé vers la sortie de la filière et présente un aspect plus élancé. Les gradients de conversion entre la surface et le milieu de la section sont également aggravés. Le profil de viscosité suit un comportement semblable puisque la température augmente moins vite au milieu, la viscosité baisse moins vite et le temps de gel est rallongé.

La conséquence la plus importante de l'augmentation de la vitesse de ligne est sans doute l'augmentation de la zone de gel et son déplacement vers la sortie de la filière et ceci contribue à augmenter la force de traction [55,64,65]. Atarsia et Boukhili [64] ont étudié l'effet de l'augmentation de la vitesse de ligne sur la taille des zones liquides, de gel et solides retrouvés dans la filière. Ils ont trouvé que l'effet de la vitesse affecte principalement la longueur de la zone liquide et de gel. La conséquence est un accroissement de la contribution des zones aux forces de traction, tel que illustré à la Figure 1.23. De plus, le gradient de temps de gel entre la mi-épaisseur et la surface est plus prononcé lorsque la vitesse augmente.



**Figure 1.23** Force de traction en fonction de la vitesse de ligne [55]

L'accroissement de la zone de gel a le potentiel pour augmenter la température du composite en raison du frottement et changer la température de la filière, ce qui pourrait influencer la cuisson des matériaux en route [42].

### **1.2.3.3 Température de préchauffe**

La préchauffe de l'amas de renforts imprégnés de résine peut s'effectuer de plusieurs façons, dont les plus connues sont par RF (radio fréquences), par induction, ou par conduction conventionnelle [57]. Le but de la préchauffe est d'augmenter la température du matériau à travers son épaisseur pour diminuer les gradients de température lorsque le composite entre dans la filière et donc obtenir une cuisson plus uniforme à travers l'épaisseur [65].

Les effets de la préchauffe sont une réduction du différentiel de température entre le composite et la filière, du gradient de température à travers l'épaisseur, de la température de l'exotherme, et du temps pour atteindre l'exotherme [61,65]. Puisque la préchauffe aide à avancer l'exotherme et réduire la température de l'exotherme, des vitesses de ligne plus rapides sont donc possibles [65].

Dans les systèmes de résine contenant des inhibiteurs, par exemple les résines polyester et vinylester, la préchauffe aide à dissiper l'inhibiteur de telle façon que la résine peut réagir plus rapidement lorsque le composite entre dans la filière [42]. Il faut par contre faire attention avec ces systèmes pour éviter que la résine ne passe au gel avant d'entrer dans la filière. Ces systèmes généralement passent au gel aussitôt que la concentration d'inhibiteur est dissipée [42].

Pour les systèmes plus difficiles à pultruder, tel que les composites à matrices époxy, la préchauffe aide à réduire l'expansion thermique volumétrique dans la filière [65]. Le matériau aura déjà vécu une expansion thermique volumétrique avant d'entrer dans la filière, par conséquent, la pression générée dans la filière sera plus basse. Puisque la zone de gel est réduite, sa contribution à la force de traction est réduite [55].

Finalement, la préchauffe aide à uniformiser la cuisson à travers l'épaisseur ce qui produit une libération de chaleur de réaction plus uniforme dans le composite, une réduction importante de la température de l'exotherme et une réduction générale de la température du composite [22].

#### **1.2.3.4 Choix des matériaux**

Les matériaux les plus couramment utilisés en pultrusion sont les résines polyester, vinylester et époxy, les renforts de verre, carbone et kevlar, et une gamme étendue d'additifs, par exemple les charges inorganiques, les agents plastifiants, les agents de démoulage interne, agents lubrifiants et les agents antistatiques. Le choix des matériaux utilisés détermine les propriétés mécaniques du composite une fois cuit, mais ils déterminent aussi les paramètres qui affectent directement le comportement thermique du composite lors de sa cuisson. Les paramètres thermiques sont la densité, le coefficient de conduction thermique et la chaleur spécifique. Le taux massique de renfort affecte énormément les paramètres thermiques du composite et détermine la quantité de chaleur qui sera dégagée par unité de masse du composite.

#### **1.2.4 Influence de l'épaisseur en pultrusion**

L'épaisseur influence principalement le comportement thermique du composite lorsque celui-ci passe à travers la filière. L'influence de l'épaisseur sur la température, le degré de cuisson et la viscosité dans un composite lors de son passage à travers la filière se résume à ce qui suit :

- La chauffe est retardée, donc l'exotherme est repoussé vers l'arrière de la filière [61].
- Les gradients de température sont aggravés avec une augmentation de l'épaisseur. La résine en surface peut donc réticuler en premier, et donc passer au gel en premier. Une peau de résine solidifiée sur la paroi de la

filière et un matériau encore à l'état liquide au centre de la section peut entraîner de très mauvais états de surface [60].

- L'exotherme a lieu plus loin dans la filière et la température de l'exotherme augmente substantiellement [67].
- La possibilité de la coexistence des trois états physiques de la résine (liquide, gel et solide) à travers l'épaisseur et le long de la filière [68]. Trivisano *et al.* [13] recommandent que cette coexistence d'états à travers l'épaisseur soit évitée puisque cela mène à la formation d'hétérogénéités qui affectent les propriétés finales du composite.
- La conduction de la chaleur dans la direction axiale devient importante plus l'épaisseur augmente [69].

Pour remédier aux problèmes associés à l'augmentation de l'épaisseur, Batch [62] recommande qu'une préchauffe soit effectuée. Pour limiter la température de l'exotherme, Trivisano *et al.* [13] suggèrent de chauffer la filière par plusieurs zones de température. Chachad *et al.* [58] ont déterminé que plus l'épaisseur augmente, plus la vitesse de ligne doit être réduite pour assurer un degré de cuisson minimum ( $\alpha=0.9$ ) dans la section. La stratégie proposée par Buck *et al.* [22] consiste à utiliser la préchauffe pour assurer que l'exotherme s'initie au milieu de la section en premier. Ensuite, le profil de température de la filière est ajusté afin que la température dans le composite soit la plus uniforme possible. Ceci assure alors une cuisson complète du composite en surface et au milieu. Les résines ayant des réactivités plus basses ont été trouvées plus adéquates pour la pultrusion des composites épais [70,71]. Effectivement, une résine ayant une cinétique de cuisson plus lente avec un exotherme moins important est mieux adaptée pour les grandes épaisseurs. La réactivité de la résine doit être choisie en fonction de l'épaisseur du composite : une plus grande épaisseur demande une plus basse réactivité ou une modification des catalyseurs ou quantités de ceux-ci pour prévenir les problèmes relatifs aux composites épais [43].



## CHAPITRE 2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans cette partie, nous présentons les matériaux utilisés dans cette étude, les formulations étudiées, les méthodes d'analyse, le montage expérimental et une méthode proposée pour déterminer la conversion en fonction des courbes de température mesurées dans les échantillons lors des moulages.

### 2.1 Matériaux de base : renfort, résine, charge et catalyseurs

Le renfort utilisé est un verre de type E, unidirectionnel, en forme de *roving* à bouts multiples (*multi-end*) produit par la compagnie Owens-Corning Fiberglass. Selon la fiche technique, un *roving* est composé de 4000 monofilaments de 23.5µm de diamètre. Des essais de pyrolyse ont servi à déterminer la masse linéaire du *roving* à 112 verges par livre, ce qui correspond à 4.38g par mètre (4380 TEX). Un ensimage compatible avec les résines polyester et vinylester recouvre les filaments de verre à un pourcentage massique de 0.5%. Les rovings sont fournis en forme de bobines, forme standard pour la pultrusion.

La résine utilisée est un polyester insaturé isophthalique fabriqué par la compagnie Reichold, vendu sous la désignation 31-022-00. C'est une résine qui est formulée spécialement pour la pultrusion, de réactivité moyenne, offrant des bonnes vitesses de ligne, une imprégnation supérieure et une bonne température de distorsion (107 °C). En particulier, cette résine est conçue pour les sections épaisses de plus de 13mm d'épaisseur. Elle a donc été choisie en raison de son application à la pultrusion et pour déterminer sa capacité pour produire des sections épaisses.

Il existe plusieurs sortes de catalyseurs ayant des températures et des réactivités très différentes. Dans cette étude, trois catalyseurs sont analysés :

- 1- Norox Pulcat A : formulation chimique protégée, liquide clair et transparent. Produit par la compagnie Norac.

- 2- Tigonox KSM : solution perester mélangée (en solution dans du dibutyl phtalate) de tert-Butyl peroxy-2-ethylhexanoate et 1,1-Di-(tert-butylperoxy)-2,2,5-trimethylcyclohexane, liquide clair et transparent. Entreposage réfrigéré recommandé. Produit par la compagnie Akzo.
- 3- Norox TBPB : peroxyde organique de Type C (tert-Butylperoxy Benzoate) à 98% de pureté, liquide clair et transparent. Produit par la compagnie Norac.

Pour les catalyseurs utilisés dans ce projet, le Tableau 2.1 donne les caractéristiques principaux tel que la fonction, la réactivité et la température de demi-vie de 10 heures.

**Tableau 2.1** Catalyseurs

Désignation	Fonction	Réactivité	Demi-vie (10 hrs)
Pulcat A	Primaire	basse réactivité	~ 70 °C
KSM	Intermédiaire et de finition	très haute réactivité	~ 85 °C
TBPB	Finition	réactivité élevée	~ 105 °C

Le Pulcat A et le TBPB ont été utilisés antérieurement dans un projet de maîtrise [72] et un projet de doctorat [73], tous deux à l'École Polytechnique de Montréal. Ces deux catalyseurs ont été formulés avec une résine polyester similaire, la résine 31-031-00 également de la compagnie Reichold. La résine 31-031-00 est un polyester de réactivité moyennement élevée conçu en particulier pour des profilés de petite à moyenne dimensions, à des vitesses de ligne plus élevées. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus lors d'essais de pultrusion. Il restait à déterminer si les catalyseurs seraient adéquats pour la nouvelle résine.

La charge utilisée est une poudre de pierre calcaire dolomitique (*dolomitic limestone*) fabriquée par Specialty Minerals, qui contient une faible quantité de quarts de silice cristallin. C'est une charge inerte peu utilisée dans l'industrie. Généralement, le

carbonate de calcium est plus typique. La poudre calcaire à été utilisée car elle était disponible dans les laboratoires du CRASP.

## **2.2 Étude des formulations de résine**

Les formulations sont définies en pourcentages relatifs à la masse de résine de base. La notation usuelle de **phr** (*per hundred resin*) est adoptée. La formulation utilisée dans les deux projets de recherche mentionnés ci-dessus [72,73] contient 100 phr de résine polyester, 1 phr de Pulcat A et 0.5 phr de TBPB. La formulation tel que décrite par Raymond [72] contenait également un agent de démoulage et une charge de carbonate de calcium.

### **2.2.1 Formulations étudiées**

Initialement le Pulcat A et le TBPB ont été examinés pour trouver une formulation optimale car ces catalyseurs étaient disponibles. Au cours du projet, il a été décidé d'évaluer l'effet d'utiliser deux formulations différentes dans un échantillon pour moulage. Alors, le Trigonox KSM à été obtenu et étudié. Pour cette raison, les premières formulations contiennent uniquement du Pulcat A et du TBPB. Ici nous présentons toutes les formulation étudiées. La quantité de catalyseur et les combinaisons évaluées sont présentées au Tableau 2.2. Les formulation de résine catalysée ont été obtenues en faisant varier la quantité de Pulcat A entre 0.25 phr et 2.0 phr, le KSM entre 0.5 phr et 2.0 phr, et le TBPB entre 0.25 phr et 2.0 phr.

### **2.2.2 Préparation des formulations**

Les formulations de résine ont été préparés selon la méthode suivante. Une petite quantité de résine (100g) est versée dans un contenant en plastique avec couvercle hermétique. Les quantités de catalyseurs sont calculées à partir de la quantité de résine versée. Le premier catalyseur est rajouté à la résine au compte-gouttes, puis le couvercle est placé sur le contenant et le tout est mélangé en brassant vigoureusement le contenant pendant 2 minutes.

**Tableau 2.2** Formulations de la résine polyester insaturée 31-022-00

<b>Désignation</b>	<b>Pulcat A Phr</b>	<b>TBPB phr</b>	<b>KSM phr</b>
A01	0.75	0.25	-
A02	0.75	0.5	-
A03	0.75	0.75	-
A04	1	0.25	-
A05	1	0.5	-
A06	1	0.75	-
A07	1.25	0.25	-
A08	1.25	0.5	-
A09	1.25	0.75	-
A10	1	1	-
A11	2	2	-
A12	1	2	-
A13	2	1	-
A14	2	0.5	-
A15	2	0.25	-
A16	0.5	0.25	-
B01	-	-	-
B02	0.5	-	-
B03	1	-	-
B04	1.5	-	-
B05	-	0.25	-
B06	-	0.5	-
B07	-	0.75	-
B08	-	1	-
C01	-	-	0.5
C02	-	-	1
C03	-	-	2
C04	0.25	-	1
C05	0.5	-	0.5
C06	1	-	0.5
C07	-	0.25	0.5
C08	1	0.25	0.5

Selon le cas, le deuxième catalyseur est rajouté. Encore une fois, le contenant est refermé et le tout est mélangé. Ces étapes sont répétées autant de fois qu'il y a d'ingrédients dans la formulation. Cette procédure a été adoptée pour éviter le contact à

haute concentration entre les catalyseurs, ce qui peut être extrêmement dangereux et pourrait affecter l'efficacité des catalyseurs surtout aux petites quantités utilisés pour la caractérisation. Une fois la formulation préparée, les contenants sont placés au congélateur.

### **2.2.3 Essais de calorimétrie en mode dynamique**

Les essais de DSC en mode dynamique ont été effectués à une vitesse de chauffe de 20 °C/min., à partir de la température ambiante (~24 °C) jusqu'à 300 °C sur un calorimètre différentiel à balayage, modèle TA 910 de la compagnie Dupont. Le contenant de résine est sorti du congélateur et est réchauffé à température ambiante pendant 15 à 20 minutes. Une quantité de résine, entre 10 et 20 mg est placée dans un contenant hermétique. Un contenant vide de référence est placé sur la position arrière et l'échantillon de résine est placé sur la position avant dans la cellule du calorimètre. Avant chaque session d'essais de DSC, le calorimètre est calibré à l'indium. Tous les essais de DSC sont effectués dans une atmosphère d'azote.

### **2.2.4 Essais de calorimétrie en mode isotherme**

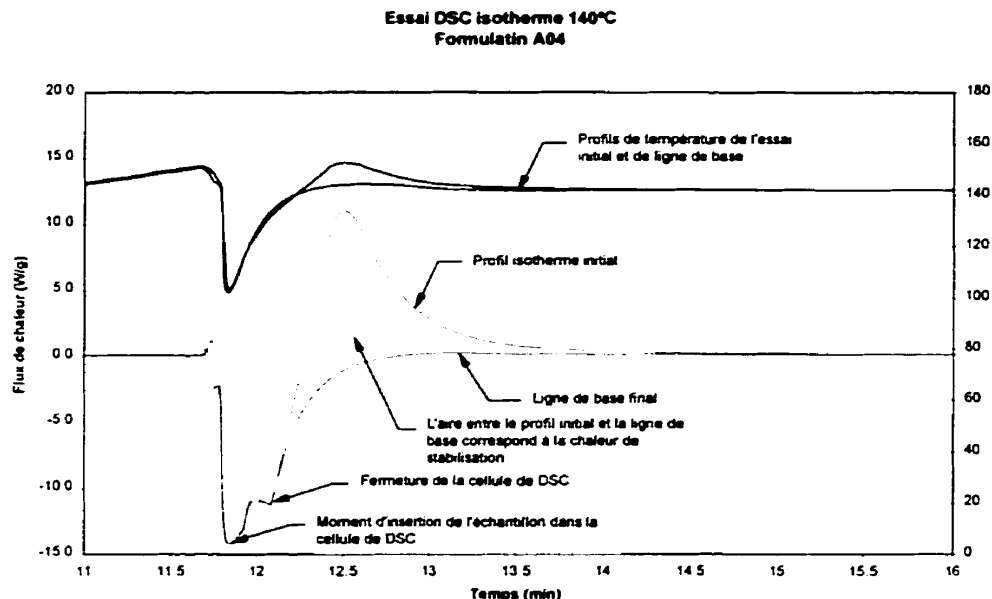
Les essais de DSC en mode isotherme permettent de calculer le taux de conversion ( $d\alpha/dt$ ) et le degré de conversion ( $\alpha$ ) sur la durée totale de la réaction de cuisson [74]. Ainsi, en connaissant la variation du taux de conversion pour une température donnée et avec les paramètres de cinétique de cuisson obtenus par les essais de DSC dynamique, il est possible d'évaluer l'équation de conversion de la résine. Les méthodes d'essais et d'analyse thermique des matériaux polymériques sont très bien expliqués dans [74]. La technique d'essais adoptée est la suivante :

- 1- Deux contenants hermétiques vides sont placés dans la cellule. Le calorimètre est préchauffé à la température de l'essais.
- 2- Une fois que le calorimètre s'est stabilisé, la cellule est ouverte, le contenant du devant est enlevé et l'échantillon de résine est mis à sa place. La cellule est

refermée. Cette étape est effectuée le plus rapidement possible pour réduire les fluctuations du flux de chaleur et la baisse de température de la cellule.

- 3- L'essai est poursuivi jusqu'à ce que le signal (flux de chaleur) redevienne horizontal. À ce point, la réaction trop faible pour enregistrer un signal.
- 4- L'échantillon de résine ayant cuit en mode isotherme est ensuite soumis à une chauffe dynamique de 25 °C à 300 °C, à un taux de 20 °C/minute. La chaleur résiduelle de réaction est calculée. Après la cuisson dynamique, la résine est considérée avoir complètement réticulée.
- 5- Un deuxième essai isotherme sur le même échantillon, maintenant cuit, est effectué pour établir une ligne de base (*baseline*). Le flux de chaleur mesuré servira à calculer la quantité de chaleur de réaction dégagée lors de la stabilisation du calorimètre lorsque celui-ci a été ouvert dans le premier essai isotherme. Les courbes de flux de chaleur des deux essais isothermes sont superposées et l'aire entre les deux courbes pendant la période de stabilisation est évaluée par la méthode des moindres carrés sur une feuille de calcul dans Excel. La Figure 2.1 illustre cette procédure. On y voit la courbe initiale de cuisson isotherme et la ligne de base de l'échantillon cuit. Cette méthode a été adoptée car la quantité de chaleur dégagée lors de l'équilibrage du calorimètre devient très importante pour des températures élevées.

Les essais isothermes ont été effectués sur la formulation retenue pour préparer les échantillons de moulages. Trois essais au minimum par température isotherme ont été effectués. Les températures de cuisson isotherme sont 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C et 140 °C.



**Figure 2.1** Profils de flux de chaleur de la méthode isotherme

### 2.2.5 Essais thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (TGA) mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est soumis à un programme de température. La perte de masse peut être associée entre autres à la dégradation de la matière à haute température et à la perte de volatiles ou d'eau. Nous nous intéressons ici à déterminer la température de dégradation de la résine.

Les essais de TGA ont été effectués sur un TGA 2950 Thermogravimetric Analyser de la compagnie Dupont. Les échantillons de résine provenaient des essais de DSC. Le contenant hermétique de DSC est ouvert et l'échantillon de résine cuit est placé dans le récipient pour le TGA. Un programme de chauffe de 25 °C à 500 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. a été effectué. L'information pertinente est entrée dans le programme de contrôle et l'essai est initié. Les données sont enregistrées par l'ordinateur et traitées avec un programme d'analyse disponible sur le même ordinateur. La

température de dégradation correspond au point où la courbe de masse commence à diverger de l'horizontal.

### **2.3 Préparation des composites**

Afin de se rapprocher le plus possible de la pultrusion, l'imprégnation des renforts avec la résine a été faite en employant une ligne de pultrusion. Toutes les composantes sauf la filière ont servi pour l'imprégnation. Les préformes ont été modifiées pour produire trois cordons de rovings imprégnés : 1 de 25.4x6.3mm et 2 de 12.7x6.3mm. L'utilisation des préformes permet de garantir un taux de renfort constant pour tous les échantillons produits, ainsi qu'une bonne imprégnation. Un taux de renforts volumique nominal de 0.50 était désiré, ce qui nécessitait 48 rovings pour le cordon de 25.4x6.3mm et 24 rovings pour chacun des deux cordons de 12.7x6.3mm. Il était prévu que le taux de renforts augmente lors de l'entreposage des échantillons et lors du moulage en raison de pertes de résine par écoulement.

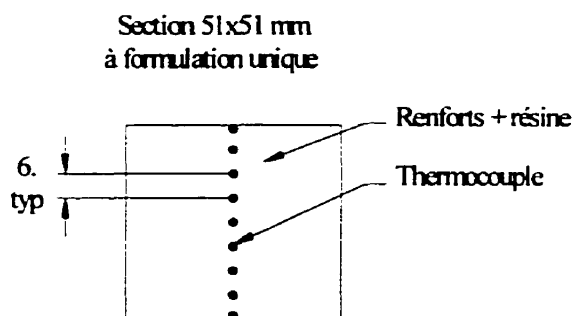
La résine était préparée de la même manière que les échantillons de résine pour la caractérisation (tel que décrit dans la partie 2.2.2) sauf qu'un malaxeur pneumatique était employé, puis la résine était versée dans le bain de la pultrudeuse. Les renforts étaient alignés par les barres de guidage, passés à travers le bain de résine, formés par les préformes et tirés à la longueur de la pultrudeuse. La ligne était arrêtée lorsque les cordons étaient rendus à l'entrée du mécanisme de traction. Les cordons étaient ensuite coupés à des longueurs de 30.5 cm. Ainsi, 5 mètres de cordon de 25.4x6.3mm et 10 mètres de 12.7x6.3mm pouvaient être produits à la fois.

Pour ce projet, des composites d'épaisseur variant entre 25mm et 76mm sont étudiés. Les échantillons pour les essais de moulage ont une section carré et sont tous de 30.5 cm de long. Les sections nominales sont 25x25 mm, 38x38 mm, 51x51 mm, 63x63 mm et 76x76 mm. Puisque la préparation des échantillons impliquait l'utilisation de la pultrudeuse et nécessairement une grande quantité de résine, tous les échantillons étaient préparés à l'avance, puis placés dans un congélateur en attendant d'effectuer les



moulages. Des formes en bois ont été préparés, ayant les dimensions des échantillons, cinq (5) cases pour chaque dimension d'échantillon. Une enveloppe de matériel démoulant semi-poreux en Nylon à été utilisée pour contenir l'échantillon avant le moulage. L'enveloppe aidait à maintenir la forme de l'échantillon pendant l'empilement des cordons et lorsque celui-ci se réchauffait à température ambiante lorsqu'il était sorti du congélateur avant le moulage.

Afin de mesurer la variation de la température dans l'échantillon lors du moulage, des thermocouples ont été placés à travers l'épaisseur de l'échantillon. Les thermocouples étaient de type K, chromel-alumel, de dimensions nominale 0.89 mm x 1.27 mm, dans une gaine en fibre de verre, produits par la compagnie Omega et vendus sous la désignation GG-K-30-SLE. Le bout de mesure était entortillé et soudé à l'arc électrique. Dans chaque échantillon, des thermocouples ont été placés à chaque 6.3 mm à travers l'épaisseur. La Figure 2.2 illustre l'assemblage d'un échantillon de 51x51 mm.



**Figure 2.2** Assemblage d'un échantillon de 51x51 mm.

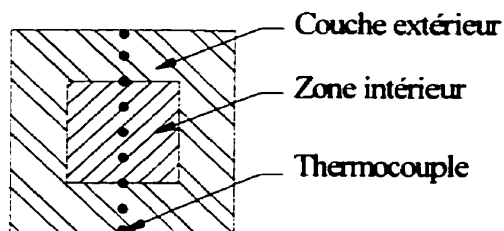
Les thermocouples placés en surface au haut et au bas de l'échantillon ont été mis à l'intérieur de l'enveloppe de Nylon, en contact avec le pré-imprégné. Le matériel de Nylon protégeait les deux thermocouples en surface et empêchait la distorsion du signal, typique lorsqu'un thermocouple est en contact avec une surface métallique. Le Tableau 2.3 indique la quantité de couches de 6.3 mm et la quantité de thermocouples utilisé par échantillon.

**Tableau 2.3** Quantité de thermocouples par dimension de composite

Dimension nominale de l'échantillon	Nombre de couches de 6.3 mm	Nombre de Thermocouples
25x25 mm	4	5
37x37 mm	6	7
51x51 mm	8	9
63x63 mm	10	11
76x76 mm	12	13

La Figure 2.3 illustre l'assemblage d'un composite à double formulations de résine. Effectivement, les deux thermocouples en surface au haut et au bas sont placés au sein de la formulation de la couche extérieure, et les trois thermocouples du milieu sont placés au sein de la formulation de la zone intérieure. Les deux autres thermocouples sont placés en frontière des deux formulations et donc l'effet couplé de la cuisson des deux formulation sera mesurée.

Section 51x51 mm  
à double formulation

**Figure 2.3** Assemblage d'un échantillon à double formulations

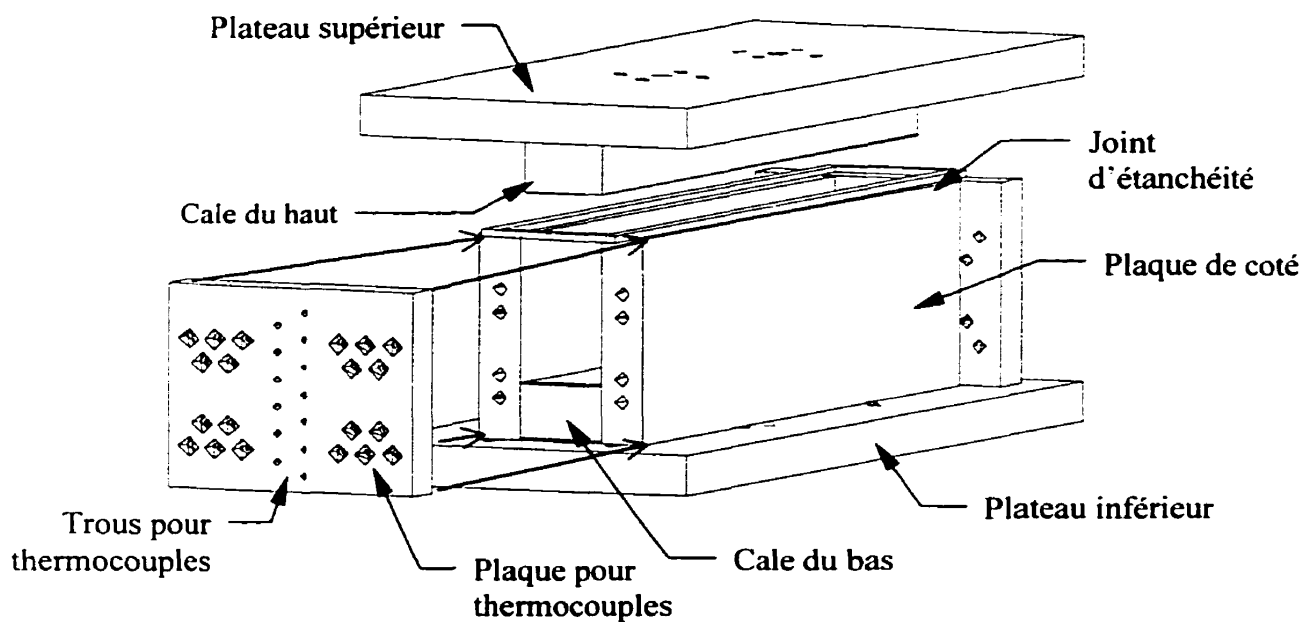
## 2.4 Montage expérimental

Le montage expérimental consiste en un moule d'acier à cavité de dimension variable, installé dans une presse hydraulique, et d'un système d'acquisition de données contrôlé par ordinateur.

### 2.4.1.1 Conception du moule

Le moule devait pouvoir effectuer le moulage de plusieurs grandeurs d'échantillons et permettre de placer des thermocouples à l'intérieur de l'échantillon pour permettre la mesure des variations de température pendant la cuisson. Un moule a donc été conçu pour fabriquer des tiges de section carré, avec les renforts orientés selon la longueur, et chauffé sur les quatre cotés de la longueur.

L'assemblage du moule est illustré à la Figure 2.4. Le moule a été fabriqué avec de l'acier P20, un acier offrant une très bonne résistance à la déformation à haute température, typiquement utilisé pour la fabrication de moules et filières en raison de sa grande dureté et résistance thermique. Le fini de surface est tel que la jonction des faces ne permet pas la fuite de résine. Un joint d'étanchéité en silicone de 5 mm est employé autour de la cavité entre les parois et le poinçon. Une des plaques de bout est percée de petits trous pour permettre le passage des thermocouples, placés dans les échantillons lors de leur préparation. Lorsque le moule est assemblé, seul le poinçon, qui est constitué d'une plaque et d'une cale d'espacement, est amovible.



**Figure 2.4** Assemblage du moule pour composites épais

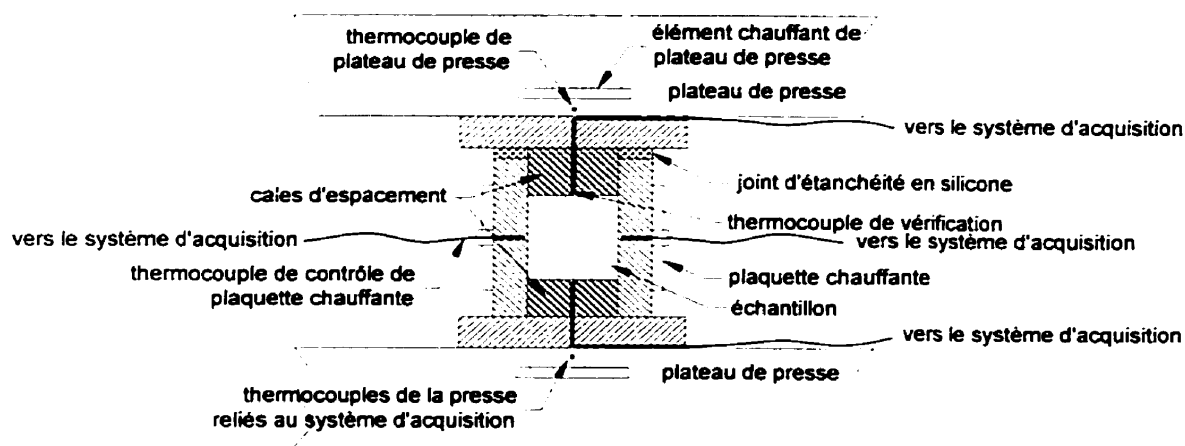
Le moule est placé entre les plateaux d'une presse de capacité de 200 tonnes qui fournit la force de fermeture et de serrage lors des moulages. Le plateau supérieur de la presse comprime le poinçon du moule à déplacement contrôlé. La presse est fermée jusqu'à ce que le plateau amovible atteigne un déplacement déterminé, fixant ainsi la distance entre les deux plateaux de la presse. Du moment que le moule est fermé à la position voulue, la presse maintient les plateaux en position constante tout au long de la durée du moulage. Le volume de la cavité du moule ne change pas pour la durée du moulage. Par contre, la cavité du moule n'est pas complètement scellée, et donc des fuites de résine sont possibles par le col de la cavité, entre les parois du moule et le poinçon, et par les trous des thermocouples.

#### **2.4.1.2 Système de chauffage et acquisition des données**

Le contrôle du chauffage et l'acquisition des données sont effectués par un programme Labview sur un micro-ordinateur. La chauffe du composite était effectuée sur les quatre cotés, tandis que les deux extrémités étaient laissées à l'air libre. Le chauffage par le haut et le bas était fourni par les plateaux de la presse et le chauffage des deux autres cotés du moule était effectué par deux plaquettes chauffantes de 500W, chacune de 292x63.5 mm. Un thermocouple était placé au milieu de chaque paroi du moule, à une distance de 3 mm de la surface de la cavité pour contrôler le chauffage des plaquettes. Le chauffage des plateaux de la presse était contrôlé grâce à deux thermocouples situés dans les plateaux de la presse. La température réelle aux surfaces supérieur et inférieur à l'intérieur du moule est mesurée à l'aide de deux autres thermocouples placés dans les cales d'espacement du moule, à une distance de 3 mm des surfaces intérieures. La Figure 2.5 illustre le système de chauffage du moule et les thermocouples de vérification de température.

Le programme Labview effectuait le contrôle de température avec des contrôleurs PID, ce qui causait parfois des problèmes de surchauffe du moule au moment de l'introduction du composite dans le moule. De plus, à cause des différences d'épaisseur, les cotés chauffaient plus rapidement que le haut et le bas. L'acquisition des

températures dans le composite s'effectue par des thermocouples placés dans le composite. En tout, treize (13) thermocouples peuvent être utilisés à la fois, en plus des six (6) lignes de contrôle de température. Une mesure de température est enregistrée à toutes les 3 à 4 secondes.



**Figure 2.5** Système de contrôle du chauffage

## 2.5 Procédure de moulage

Les échantillons sont préparés d'avance et placés dans un congélateur en attendant le moulage. Avant d'effectuer la cuisson, le composite est sorti du congélateur et réchauffé à température ambiante, jusqu'à ce que la température à la mi-épaisseur atteigne autour de 18°C. Pendant ce temps, le moule est préchauffé à la température de moulage désirée. Lorsque les conditions initiales sont atteintes, les thermocouples sont raccordés aux lignes d'acquisition et le composite est introduit dans le moule. La presse est refermée lentement pour permettre l'évacuation de l'air emprisonné dans le composite et dans le moule. Ceci permet aussi d'écouler la résine de trop. Le composite est laissé dans le moule jusqu'à ce que la température à la mi-épaisseur du composite revienne à la température de moulage suite à l'exotherme. À la fin de l'étape de moulage, le composite est extrait du moule et refroidi à la température ambiante, autour de 25°C.

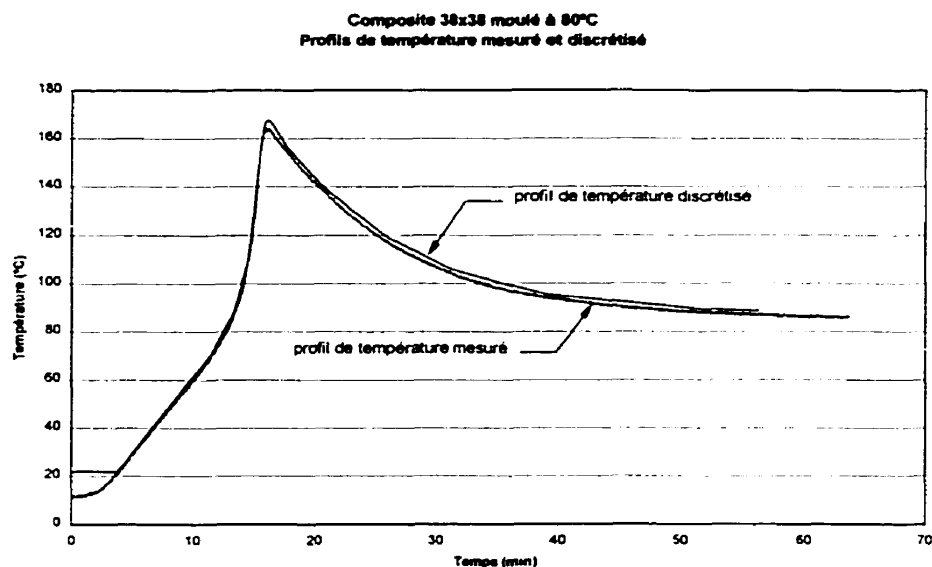
## 2.6 Évaluation de l'évolution du degré de cuisson

Les profils de température nous donnent l'information nécessaire pour évaluer les gradients de température retrouvés dans l'échantillon pendant la cuisson, mais ne fournissent aucune information concernant les gradients de degré de conversion qui sont responsables pour la formation des contraintes résiduelles. La technique adoptée est une technique expérimentale qui utilise la DSC pour évaluer la progression du degré de conversion et la conversion finale en fonction de la position dans l'échantillon. Ces essais ont été effectués pour tous les échantillons de moulage; un essai pour la surface et un essai pour le milieu de l'échantillon.

La méthode consiste à discrétiser le profil de température mesuré dans l'échantillon lors du moulage par un ensemble de segments de chauffe successifs puis de soumettre un échantillon de résine à ce programme de chauffe. La Figure 2.6 illustre les profils superposés de température mesuré et discrétisé. Les étapes de la méthode sont les suivantes :

- 1- Le profil de température discrétisé est programmé dans le module de contrôle du calorimètre. Lorsque la pente de chauffe dépasse 100 °C/min. le segment du programme de chauffe est substituée par une commande de 'jump to X °C' car le calorimètre est incapable d'effectuer une chauffe au-delà de ce taux de chauffe.
- 2- Un échantillon de résine entre 10 et 20 mg est placé dans un contenant hermétique et introduit dans la cellule du DSC. Le programme de chauffe est commencé.
- 3- Suite à la cuisson initiale, le même échantillon est soumis à un essai dynamique à un taux de 20°C/minute jusqu'à 300 °C pour déterminer la chaleur résiduelle qui n'aurait pas été dégagée dans le premier essai.
- 4- Un troisième essai de DSC est effectué selon le profil de température discrétisé pour établir la ligne de base. Suite aux deux premiers essais, le

même échantillon est soumis pour une deuxième fois au profil de température discrétisé. Cette deuxième passe permet d'établir le flux de chaleur de l'échantillon cuit qui définit la ligne de base servant à évaluer la chaleur de réaction et la progression de la conversion. La résine est considérée complètement cuite pendant ce troisième essai.

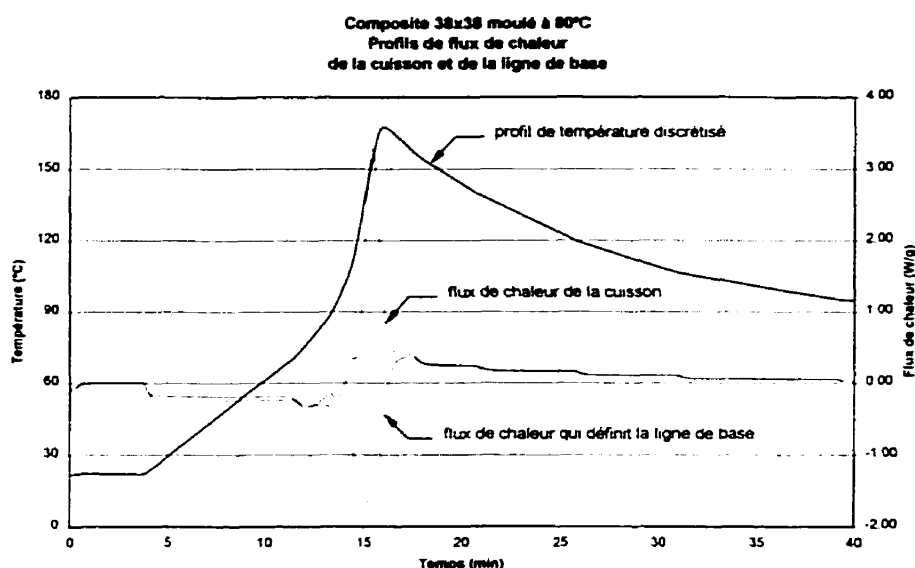


**Figure 2.6** Profil de température discrétisé

Le programme de traitement de données de DSC sur l'ordinateur de contrôle du calorimètre ne permet pas d'analyser ces courbes. Les fichiers de données de flux de chaleur sont convertis en format texte et traités par la suite dans Excel. La Figure 2.7 illustre les profils superposés des flux de chaleur des essais selon le profil de température discrétisé. Pour y arriver, la technique d'analyse consiste à superposer les deux courbes et évaluer l'aire entre les deux courbes à partir du moment que la résine commence à dégager de la chaleur, jusqu'à ce que les deux courbes se retrouvent à la fin de la réaction. Il a été découvert que l'acquisition des données ne s'était pas faite aux mêmes incréments de temps pour la courbe de cuisson et la courbe de ligne de base, ce qui a causé beaucoup de problèmes pour déterminer l'aire entre les deux courbes. La méthode des moindres carrés nécessite le même incrément de temps pour les deux courbes. Donc,

une technique de sélection a été développée où les valeurs de flux de chaleur correspondant aux valeurs de temps les plus proches pour des incréments de temps spécifiques pour chaque courbe étaient prises et réorganisées. À partir de ces nouvelles séries de données, l'aire entre les deux courbes a pu être évaluée. Des calculs ont été effectués pour déterminer l'erreur associée à la réduction des données ce qui a démontré que l'erreur était marginale dans tous les cas.

Une fois que l'aire entre les deux courbes est évaluée, la chaleur de réaction et l'évolution du degré de conversion sont calculées de la même façon que présentée dans la section 2.2.4.



**Figure 2.7** Profils de flux de chaleur de la cuisson et de la ligne de base

## 2.7 Pyrolyse

Un spécimen de chaque échantillon de moulage a été soumis à un essai de pyrolyse pour déterminer le taux de renfort réel. Les essais de pyrolyse ont permis de vérifier le taux de renfort entre échantillons de différentes grandeurs et de vérifier la variation du taux de renfort à travers l'épaisseur du composite. La norme ASTM D 2584 – 94 [75] a été suivie pour effectuer les essais de pyrolyse.



Un récipient en porcelaine est nettoyé, séché et pesé. Pour mesurer le taux de renfort moyen du composite, une tranche complète est découpée et placée dans le récipient et le tout est pesé. Le récipient et l'échantillon sont placés dans un four à convection et soumis à une chauffe jusqu'à 565 °C. La norme dicte que l'échantillon doit peser autour de 5 g. Ceci n'a pas pu être respecté, surtout pour les spécimens provenant des échantillons de plus grandes dimensions. Par contre la norme permet des exceptions pour les échantillons ayant une grande différence de taux de renforts à travers la section. Dans ce cas, les spécimens doivent être découpés en morceaux de 25x25 mm. Après la pyrolyse, le récipient et le spécimen dégradé sont pesés à nouveau. Le taux de renfort massique moyen est calculé selon l'équation 2.1.

$$m_f = \frac{M_{f+ct} - M_{ct}}{M_{cp+ct} - M_{ct}} \quad (\% \text{ masse}) \quad (2.1)$$

où

$m_f$	taux massique de renfort
$M_{ct}$	masse du contenant
$M_{cp+ct}$	masse du composite et du contenant
$M_{f+ct}$	masse du spécimen dégradé et du contenant

Lorsque l'échantillon contient des charges, il est difficile de différencier entre les renforts et les charges, donc  $m_f$  correspond au taux de renfort et charges combinés.

Le taux de renfort volumique est calculé selon l'équation 2.2.

$$v_f = \frac{\frac{m_f}{\rho_f}}{\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_m}{\rho_m}} \quad (\% \text{ volume}) \quad (2.2)$$

où

$v_f$	taux volumique de renfort
$m_f$	taux massique de renfort
$m_m$	taux massique de matrice ( $m_m = 1 - m_f$ )
$\rho_f$	densité spécifique des renforts
$\rho_m$	densité spécifique de la matrice

## CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

L'étude expérimentale se divise en deux parties. La première porte sur les mécanisme de cuisson des composites épais en fonction de la température de cuisson et de l'épaisseur. La deuxième partie étudie l'effet de modifier les paramètres du composite.

### 3.1 Cinétique de cuisson de la résine étudiée

La première partie du projet visait à étudier la cinétique de cuisson de la résine en fonction des catalyseurs Pulcat A et TBPB. Le but de cette première partie de l'étude est de trouver une formulation de résine optimale pour la fabrication des composites épais. Cette formulation est utilisée pour préparer les composites servant à l'étude du mécanisme de cuisson des composites selon la température de cuisson et l'épaisseur du composite.

#### 3.1.1 Analyse de la cinétique de cuisson par la DSC

La cuisson d'une résine thermodurcissable se caractérise par une réaction chimique exothermique. La quantité de chaleur dégagée par la réaction après un certain temps aide à déterminer le degré de conversion de la résine. Effectivement, le rapport de la quantité de chaleur dégagée par la réaction après un certain temps en rapport à la chaleur totale pouvant être dégagée par la résine définit le taux de conversion à cet instant.

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (3.1)$$

où  $\alpha_t$  degré de conversion à un temps t  
 $\Delta H_t$  chaleur de réaction dégagée après un temps t  
 $\Delta H_R$  chaleur de réaction totale

Le taux de conversion  $d\alpha/dt$  est défini par le rapport entre le taux de chaleur dégagée par la réaction et la quantité de chaleur de réaction totale :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_t}{\Delta H_R} \quad (3.2)$$

Lors d'un essai de DSC, un échantillon de résine et une référence sont soumis à un programme de température, soit isotherme ou dynamique, et le flux de chaleur à travers l'échantillon est mesuré pendant la réaction de cuisson et comparé à la référence. En évaluant l'aire située sous la courbe exothermique, la chaleur de réaction peut être calculée.

Il existe deux modes d'essais de DSC : mode isotherme et mode dynamique. La différence entre ces deux modes est le programme de chauffe. Dans le mode isotherme, l'échantillon est maintenu à une température constante pendant un temps donné. Dans le mode dynamique, l'échantillon est chauffé selon une montée linéaire de température à un taux  $\beta$ .

En mode dynamique, la chaleur dégagée par la réaction est considérée comme étant le maximum de chaleur pouvant être dégagée par la résine, et cette quantité est considérée indépendante de la vitesse de chauffe  $\beta$ . La chaleur totale de réaction est  $\Delta H_R$ . Les essais dynamiques servent à évaluer les paramètres de cinétique de cuisson relatifs à la vitesse de réaction : l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur de fréquence d'Arrhénius  $A$  tel que défini par la loi d'Arrhénius selon l'équation 3.3. La norme ASTM E 698 [76] présente les méthodes de calcul.

Les essais dynamiques sont populaires en raison du fait qu'ils sont rapides et peuvent être utilisés dans l'industrie pour le contrôle de qualité. Il est donc possible de déterminer rapidement le degré de conversion d'un échantillon lorsque la chaleur totale de réaction de la résine est préalablement connue.

$$K = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.3)$$

où	K	coefficient de vitesse de réaction
	A	facteur de fréquence d'Arrhénius
	E <sub>a</sub>	énergie d'activation
	R	constante universelle des gaz parfaits
	T	température de cuisson

En mode isotherme, la quantité de chaleur dégagée après un certain temps dépend de la température de l'essai.. La chaleur de réaction en mode isotherme  $\Delta H_{iso}$  dépend de la température de l'essais. Effectivement, plus la température de l'essai est élevée, plus la chaleur dégagée augmente. Après l'essai isotherme, un essai dynamique est effectué pour déterminer la chaleur résiduelle  $\Delta H_{res}$  emprisonnée dans l'échantillon. Cette quantité de chaleur résiduelle est expliquée par l'arrêt de la réaction en mode isotherme suite au phénomène de vitrification [41]. Ainsi, la somme de ces deux chaleurs correspond à la chaleur totale :  $\Delta H_R = \Delta H_{iso} + \Delta H_{res}$ . Par contre, il a été observé que la somme de ces deux chaleurs ne correspond pas toujours à la chaleur totale mesurée en mode dynamique. Ceci est expliqué par les pertes de chaleur dégagées et non mesurées lors de la stabilisation du calorimètre au début des essais isothermes.

### 3.1.2 Influence des catalyseurs sur la cinétique de cuisson de la résine

Le choix de(s) catalyseur(s) est important lorsqu'on considère la fabrication des composites épais où les problèmes de conduction de chaleur sont critiques. Le temps d'initiation, la chaleur de réaction, le taux de génération de chaleur, et le flux de chaleur maximum sont tous des paramètres qui doivent être considérés dans la conception d'une formulation de résine pour composites épais.

Une étude comparative de l'effet du Pulcat A et du TBPB sur la cuisson de la résine polyester 31-022-00 a été effectuée selon des essais de DSC en mode dynamique. En première partie, l'étude vise à déterminer la cinétique de cuisson dans le cas d'un seul

catalyseur utilisé à la fois, comparé à la cuisson de la résine seule. La deuxième partie de l'étude vise à déterminer la cinétique de cuisson dans le cas d'une combinaison des deux catalyseurs, le Pulcat A et le TBPB. La comparaison des différentes formulations tient compte des points suivants :

- 1- la chaleur de réaction dégagée par la résine ( $\Delta H_R$ )
- 2- la température d'initiation de la réaction ( $T_i$ )
- 3- la température de pic du flux de chaleur ( $T_p$ )
- 4- la température de terminaison de la réaction ( $T_f$ )
- 5- le flux normalisé maximum ( $dH/dt$ )

$T_i$  et  $T_f$  sont les températures qui définissent le début et la fin de la réaction de cuisson de la résine. Ces températures servent entre autre à définir la ligne de base utilisée pour évaluer la chaleur de réaction. Pour tous les essais de DSC dynamique dans cette étude, la ligne de base est définie par une ligne droite, tangente aux courbes du flux de chaleur au début et à la fin de la réaction de cuisson. Généralement, la température d'initiation (température de "onset") de la courbe de cuisson est définie par l'intersection de la tangente à la pente ascendante extrapolée à l'axe de température. La température de finition de réaction est définie par l'intersection de la tangente à la pente descendante extrapolée à l'axe de température. La température au flux de chaleur maximum correspond au point d'intersection des deux tangentes, entre  $T_i$  et  $T_f$  (voir Werner et Kusibab [71]).

Afin d'établir une base de comparaison moins subjective, la valeur de  $T_i$  reportée dans les tableaux de données correspond à la température à laquelle le degré de conversion est égal à 0.001 (0.1%) et la valeur de  $T_f$  correspond à la température à laquelle le degré de conversion atteint 0.999 (99.9%). Les mécanismes de formation des chaînes polymère au tout début de la réaction sont en général mal compris. De plus, la réaction à la fin de la cuisson devient très lente en raison d'un changement du mécanisme de polymérisation, procédant essentiellement par diffusion. Donc, les températures à partir de laquelle la réaction commence et termine sont très difficiles à déterminer avec

précision. Ainsi, en sélectionnant un degré de conversion fixe pour définir le début de la réaction, on peut réduire l'erreur associée à la détermination de la température d'initiation de la réaction. Ceci va de même pour la température de finition de réaction. Finalement,  $T_p$  est la valeur de la température correspondant à la valeur maximum du flux de chaleur,  $dH/dt$  (max).

### 3.1.2.1 Cinétique de cuisson dans le cas d'un seul catalyseur

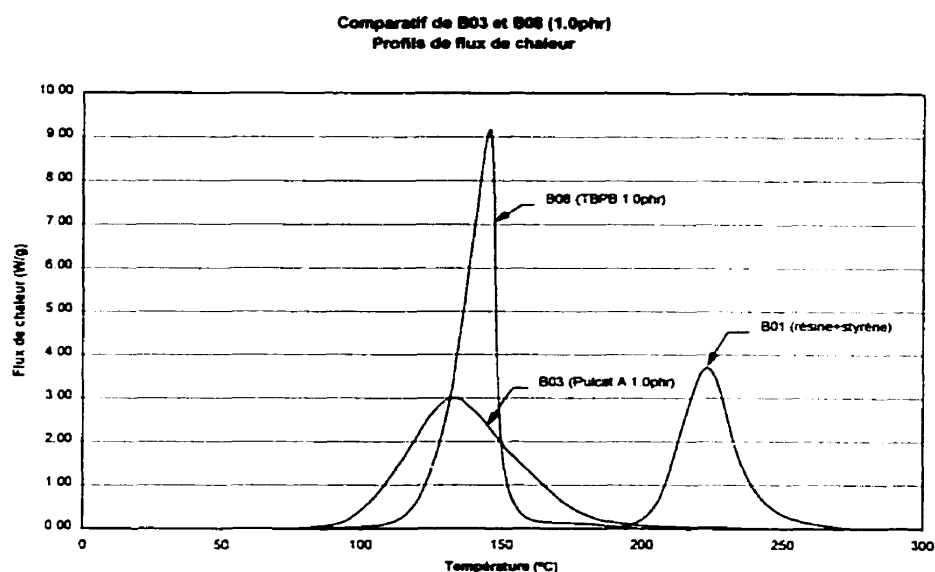
Les résultats des essais de DSC en mode dynamique à un taux de chauffe de 20°C/minute sur les formulations de résine contenant un seul catalyseur sont présentés au Tableau 3.1. La cinétique de cuisson de la résine catalysée avec le Pulcat A et avec le TBPB, est illustrée aux Figures 3.1 à 3.4.

**Tableau 3.1** Influence des catalyseurs seuls sur la cuisson de la résine

Formulation	$\Delta H_R$ (J/g)	$T_i$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)	$dH/dt$ max. (W/g)
<b>Polyester 31-022</b>					
B01 (seul)	277.4	193	223	269	3.87
<b>Pulcat A</b>					
B02 (0.5 phr)	412.5	91	135	222	2.60
B03 (1.0 phr)	417.4	85	133	227	3.00
B04 (1.5 phr)	419.1	83	129	210	3.17
<b>TBPB</b>					
B05 (0.25 phr)	389.7	116	152	229	5.54
B06 (0.5 phr)	402.7	110	150	187	8.22
B07 (0.75 phr)	406.7	97	149	188	10.16
B08 (1.0 phr)	420.3	97	145	191	9.16
<b>Moyenne</b>	<b>409.8</b> (sans considérer la résine seule)				

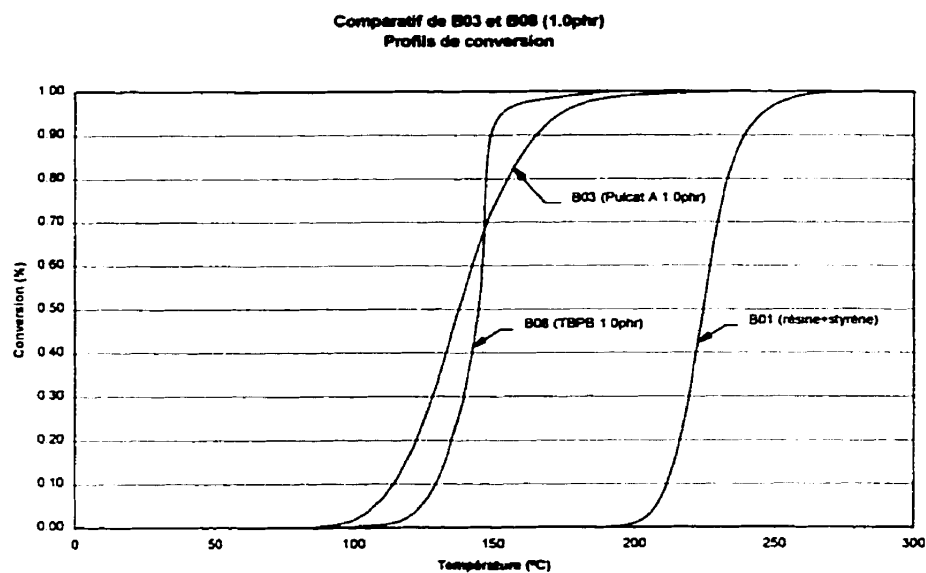
La première observation porte sur la chaleur de réaction de la résine seule comparée aux chaleurs de réaction pour les formulations de résine catalysée. On s'aperçoit que la résine non-catalysée, avec son agent de réticulation (le styrène), ne génère que 277.4 J/g de chaleur, tandis que la résine catalysée génère en moyenne 409.8

J/g. Cette différence indique que la résine ne peut pas réticuler complètement sans catalyseur. Deuxièmement, l'addition d'un catalyseur réduit de façon importante la température d'initiation de cuisson. La réaction de cuisson s'initie à partir de 194°C pour la résine non-catalysée. Grâce aux catalyseurs, la température d'initiation de réaction a été grandement réduite. La température d'initiation la plus élevée des formulations présentés au Tableau 3.1 est 116°C pour le B05 et la température d'initiation la plus basse est 83°C pour le B04.

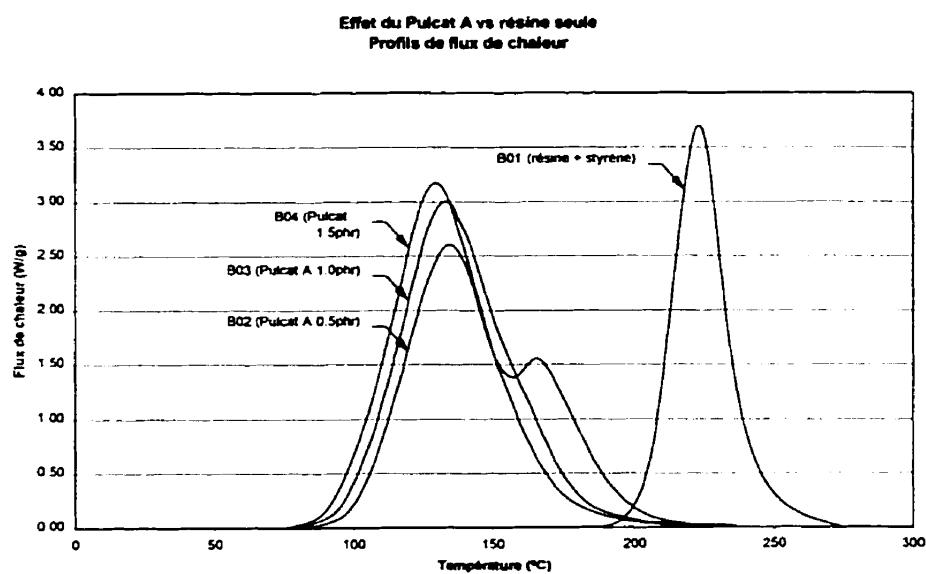


**Figure 3.1** Profils de flux de chaleur formulations B01, B03 et B08

La figure 3.1 illustre la différence principale entre le Pulcat A et le TBPB utilisés à une concentration de 1.0 phr (formulations B03 et B08 respectivement). Principalement, le Pulcat A initie la réaction à plus basse température, prend plus de temps pour compléter la cuisson et produit un flux de chaleur exothermique nettement plus bas que le TBPB. Le flux de chaleur maximum pour le Pulcat A est de 3.00 W/g comparé à 9.16 W/g pour le TBPB, une différence de 205%. Le TBPB initie la réaction à une température plus élevée que le Pulcat A. Par contre, étant nettement plus réactif que le Pulcat A, il complète la cuisson en moins de temps.



**Figure 3.2** Profils de conversion formulations B01, B03 et B08

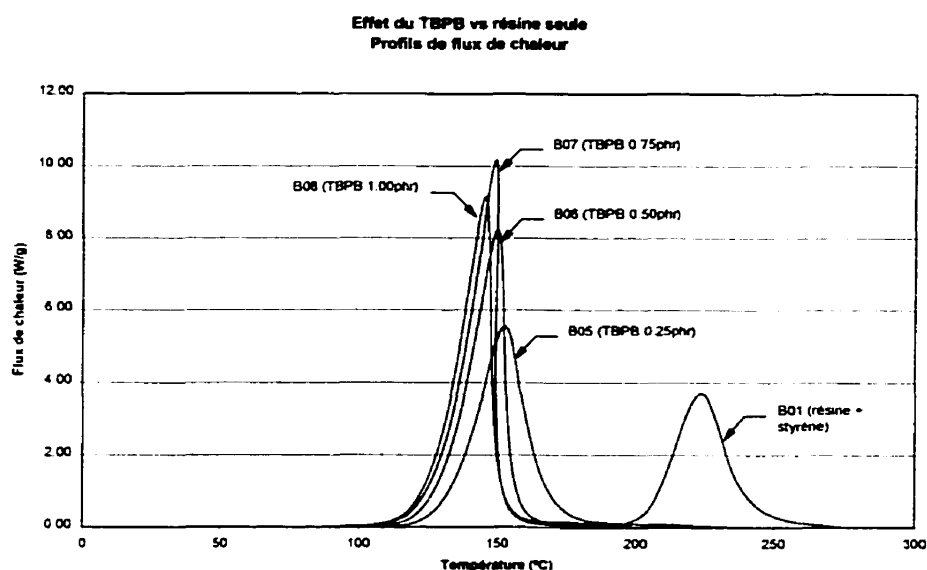


**Figure 3.3** Profils de flux de chaleur pour le Pulcat A à 0.5, 1.0 et 1.5 phr

Ces différences entre le Pulcat A et le TBPB sont évidentes lorsqu'on compare les profils de degré de conversion, tel que montré sur la Figure 3.2. Le profil de degré de

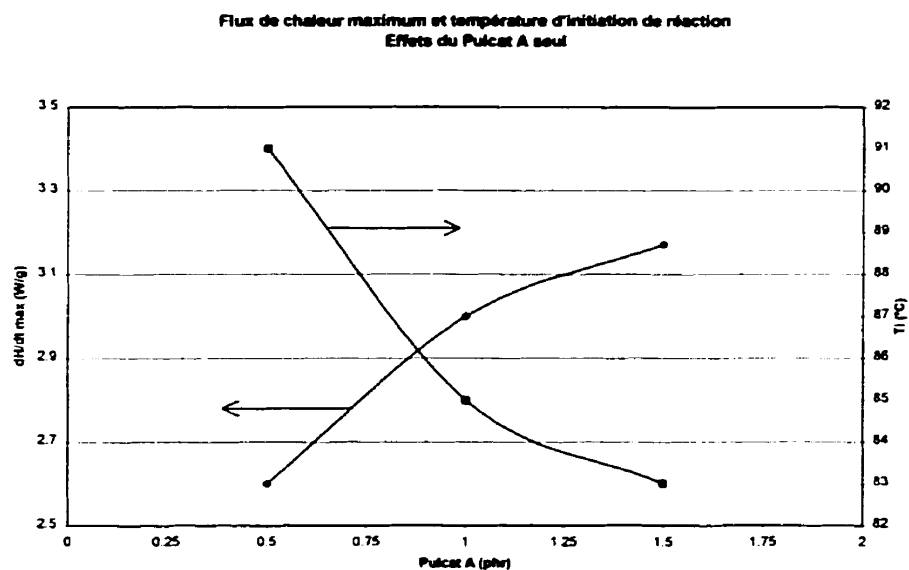


conversion pour la formulation B08 débute plus tard en raison d'une température d'initiation de réaction plus élevée. Mais le TBPB étant plus réactif que le Pulcat A, le profil de degré de conversion de la formulation B08 croise le profil de conversion de la formulation B03 et la réaction se complète plus rapidement. Les résultats concordent avec les classifications de ces catalyseurs, notamment que le Pulcat A est un catalyseur primaire ou d'initiation et le TBPB est un catalyseur secondaire/tertiaire ou de finition.

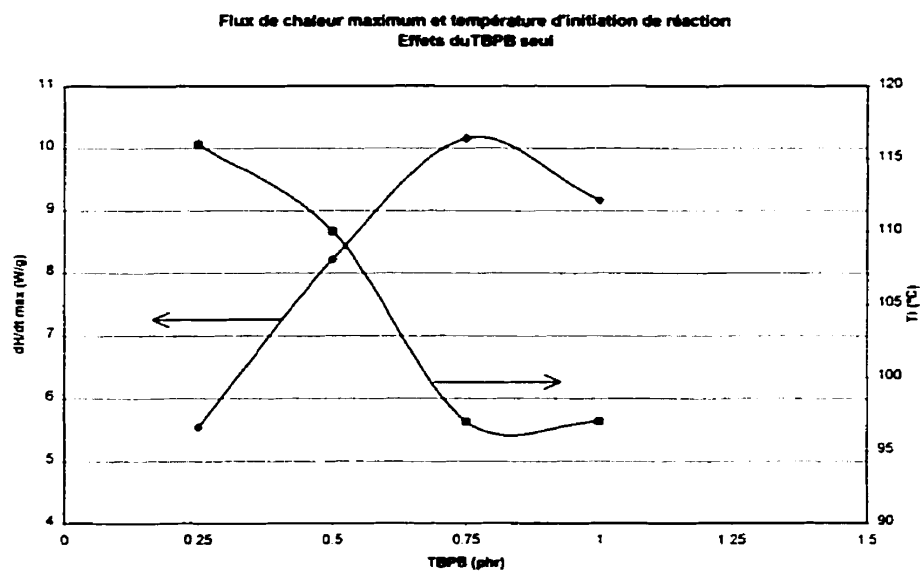


**Figure 3.4** Profils de flux de chaleur pour le TBPB à 0.25, 0.50, 0.75 et 1.0 phr

Si on regarde les résultats du Tableau 3.1, on peut voir que l'utilisation d'un catalyseur augmente le flux de chaleur maximum comparé à la résine seule. Une augmentation du pourcentage de catalyseur augmente le flux de chaleur maximum et réduit les températures d'initiation et du pic exothermique. Ces observations sont illustrées aux Figures 3.5 et 3.6 (Pulcat A et TBPB respectivement). Par contre, il existe une différence bien importante entre le Pulcat A et le TBPB. Tripler la concentration de Pulcat A, de 0.5 à 1.5 phr, augmente le flux maximum de 22% alors que la même augmentation de TBPB, de 0.25 à 0.75 phr augmente le flux maximum de 83%.



**Figure 3.5** Variation du flux de chaleur maximum pour le Pulcat A seul



**Figure 3.6** Variation du flux de chaleur maximum pour le TBPB seul

Ainsi, une variation relativement importante de la concentration de Pulcat A n'a pas un grand effet sur le flux de chaleur comparé au TBPB. Des deux catalyseurs, le

TBPB présente l'influence la plus marquée. Sur la Figure 3.4, on peut observer que les faibles concentrations de TBPB produisent des exothermes très étroits et pointus. Par contre, le pic n'avance pas beaucoup, ce qui indique que l'influence du TBPB est restreinte à une plage de température relativement serrée. La baisse soudaine de la valeur du flux de chaleur maximum pour la formulation B08 comparée à la formulation B07 (TBPB 1.0phr et TBPB 0.75phr respectivement) bien que surprenante, présente une situation intéressante. De plus, la température d'initiation est 97°C pour ces deux formulations, ce qui suggère que cette température est probablement le seuil d'activation du TBPB. Aucune analyse additionnelle n'a été effectuée pour étudier ce comportement, par contre le phénomène mériterait d'être étudié d'avantage.

Une remarque importante peut être faite à l'égard du profil de flux de chaleur pour la concentration 0.5phr de Pulcat A. Le profil, visible sur la Figure 3.3, présente un deuxième pic. Ce deuxième pic signifie que le Pulcat A à 0.5phr n'est pas suffisant pour compléter la réticulation de la résine. Donc la fin de la cuisson est effectuée par une réaction du polyester avec le styrène. Un deuxième pic observé pour une résine similaire, le polyester 31-026 de Reichold, avait été attribué à la polymérisation des groupes vinyliques résiduels [77].

### **3.1.2.2 Cinétique de cuisson dans le cas d'une combinaison de deux catalyseurs**

Au Chapitre 2, partie 2.1, nous avons indiqué qu'une formulation de résine polyester 31-031-00 utilisant une combinaison de Pulcat A et de TBPB avait été utilisée avec succès pour la fabrication de pultrudés de 12.5mm d'épaisseur. Les concentrations utilisées étaient 1.0phr de Pulcat A et 0.5phr de TBPB. Ces concentrations ont donc servi comme point de départ pour étudier l'effet de la concentration de catalyseur sur la cuisson de la nouvelle résine, le polyester 31-022-00.

Comme nous avons pu le constater sur la Figure 3.3, le Pulcat A n'est pas très puissant, par contre il agit sur une plage de température plus longue. Le TBPB est

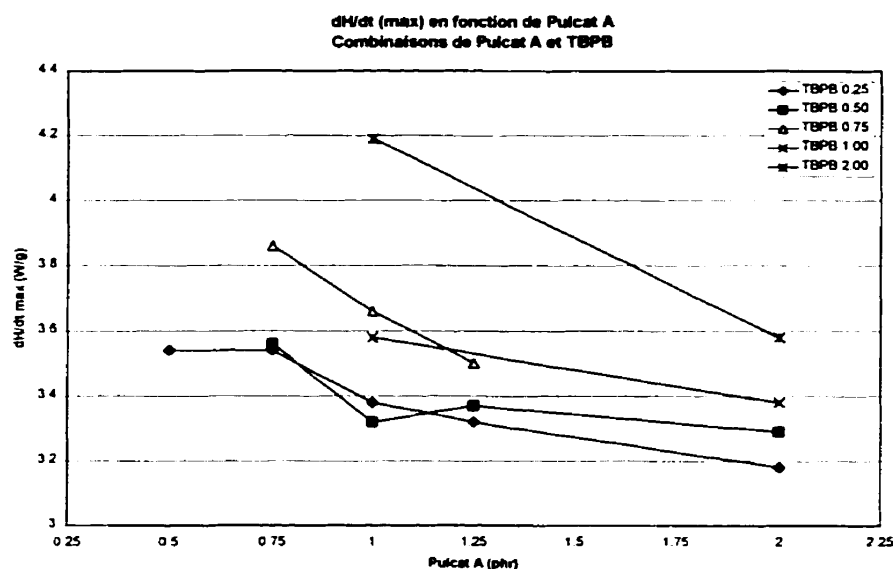
beaucoup plus puissant mais agit sur une plage de température beaucoup plus courte. Lorsque ces deux catalyseurs sont combinés selon les concentrations étudiées, la plage de température de réaction devient fixée entre 73°C et approximativement 211°C. L'influence de la concentration de l'un ou l'autre des catalyseurs se manifeste principalement sur l'intensité de l'exotherme et la température d'initiation de réaction. Les résultats des essais de DSC en mode dynamique à un taux de chauffe de 20°C/minute sur les formulations de résine dans le cas d'une combinaison de catalyseurs sont présentés au Tableau 3.2.

**Tableau 3.2** Influence de combinaisons de catalyseurs sur la cuisson de la résine

Formulation	$\Delta H_R$ (J/g)	$T_i$ (°C)	$T_p$ (°C)	$T_f$ (°C)	$dH/dt_{max.}$ (W/g)
<b>Pulcat A 0.75phr</b>					
A01 (TBPB 0.25 phr)	413.5	82	134	211	3.54
A02 (TBPB 0.50 phr)	412.3	83	134	185	3.56
A03 (TBPB 0.75 phr)	420.5	82	135	185	3.86
<b>Pulcat A 1.00phr</b>					
A04 (TBPB 0.25 phr)	411.3	83	131	185	3.38
A05 (TBPB 0.50 phr)	404.5	80	131	192	3.32
A06 (TBPB 0.75 phr)	413.3	82	133	185	3.66
A10 (TBPB 1.00 phr)	398.0	78	133	188	3.58
A12 (TBPB 2.00 phr)	432.5	78	133	189	4.19
<b>Pulcat A 1.25phr</b>					
A07 (TBPB 0.25 phr)	416.8	74	131	208	3.32
A08 (TBPB 0.50 phr)	412.5	78	130	198	3.37
A09 (TBPB 0.75 phr)	416.2	78	128	206	3.50
<b>Pulcat A 2.00phr</b>					
A11 (TBPB 2.0phr)	434.8	73	128	187	3.58
A13 (TBPB 1.0phr)	413.6	77	129	185	3.38
A14 (TBPB 0.5phr)	426.4	75	128	181	3.29
A15 (TBPB 0.25phr)	403.6	78	128	180	3.18
<b>Pulcat A 0.50phr TBPB 0.25phr</b>					
A16 (0.5phr-0.25phr)	406.6	86	137	185	3.54
<b>Moyenne</b>	<b>414.8 (sans considérer la résine seule)</b>				

Une remarque importante peut être faite à l'égard de la chaleur de réaction  $\Delta H_R$ . On peut constater que cette quantité prend une valeur moyenne de 414.8 J/g., relativement proche à 409.8 J/g pour les formulations du Tableau 3.1. La moyenne globale est 412.3J/g. Ainsi, pour cette étude, on peut dire que la chaleur totale de réaction est indépendante de la concentration et du type de catalyseur utilisé.

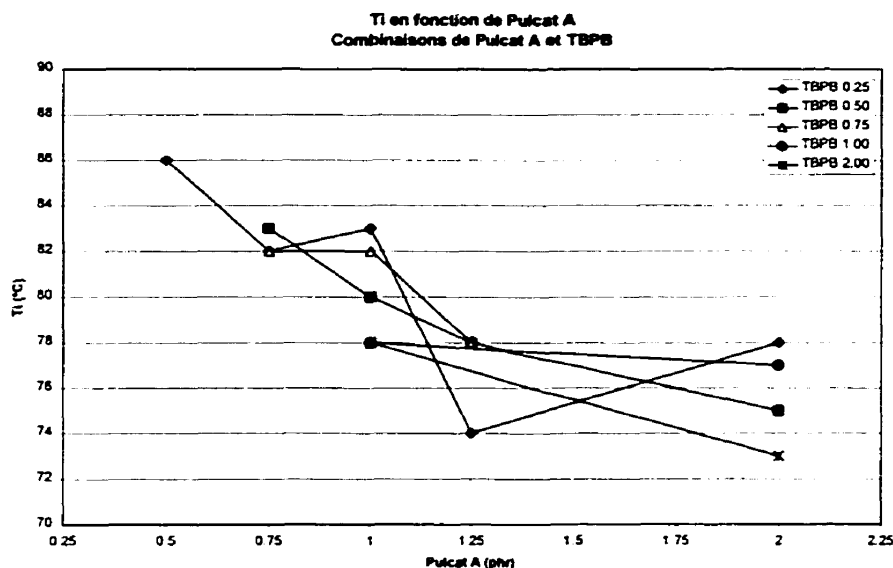
La Figures 3.7 présente les valeurs de flux de chaleur maximum pour les combinaisons de Pulcat A et de TBPB. La Figures 3.8 présentent les valeurs de température d'initiation pour les mêmes combinaisons de Pulcat A et TBPB.



**Figure 3.7** Tendances du flux de chaleur maximum pour des combinaisons des catalyseurs Pulcat A et TBPB

Une comparaison des résultats des formulations des combinaisons de catalyseurs présente plusieurs aspects intéressants. L'effet des catalyseurs combinés sur le flux de chaleur maximum est très différent. Une augmentation de la concentration de Pulcat A pour des concentrations de TBPB réduit le flux de chaleur maximum. La réduction du flux associé à l'augmentation de Pulcat A augmente plus la concentration de TBPB est importante. Une augmentation de la concentration de TBPB pour des concentrations de

Pulcat A augmente le flux de chaleur maximum. Par contre cet effet est réduit plus la concentration de Pulcat A est importante. Ces observations suggèrent donc que plus la concentration de Pulcat A est élevée et plus la concentration de TBPB est réduite, plus le flux de chaleur est réduit.



**Figure 3.8** Tendances de la température d'initiation de réaction pour des combinaisons des catalyseurs Pulcat A et TBPB

La concentration de Pulcat A semble avoir l'influence la plus marquée sur la température d'initiation de réaction, comme nous pouvons le voir sur la Figures 3.8. Plus la concentration de Pulcat A est importante, plus la température d'initiation de réaction baisse. Cette observation concorde avec le fait que le Pulcat A est un catalyseur d'initiation. Par contre, on voit que plus la concentration de TBPB est importante, plus la température d'initiation est réduite. Il semble y avoir un effet cumulatif qui réduit la température d'initiation de réaction lorsque les deux catalyseur sont à des concentrations élevées. Par contre, l'utilisation d'une forte concentration de TBPB augmente le flux de chaleur maximum.

Le Pulcat A agit à plus basse température que le TBPB. Donc, plus la concentration de Pulcat A augmente, plus sa contribution à la réticulation sera importante

avant l'activation du TBPB. Ainsi, avant l'activation du TBPB, la quantité de polyester insaturé qui n'a pas réagi est progressivement plus petite et donc l'influence du TBPB est nécessairement réduite. Il serait donc concevable que la chaleur de réaction  $\Delta H_R$  nettement plus élevée pour les formulations A11 et A12 (434.8 et 432.5 J/g respectivement) puisse être attribuée à la décomposition du TBPB qui n'est pas utilisé par la résine pour la réticulation. Il y aurait donc une surévaluation de la chaleur totale de réaction. Cette notion a été suggérée par Prime, dans [74], qui indique que pour certaines résines thermodurcissables, la réaction exothermique peut être influencée par des événements simultanés tel que la volatilisation de l'eau par condensation, de solvants ou même d'agents réactifs, tel que les catalyseurs.

### **3.1.3 Étude de la cinétique de cuisson d'une formulation de résine pour composites épais**

La formulation de résine allant servir à la préparation des composites épais doit répondre à certains critères. Premièrement, la formulation doit permettre la cuisson complète de la résine. Deuxièmement, la chaleur de réaction doit être dégagée sur une plage de temps la plus longue possible avec un minimum d'intensité de flux de chaleur. Werner et Kusibab [71] ont trouvé qu'une résine qui réagit plus lentement avec un exotherme plus faible est plus propice pour les composites plus épais. Un exotherme plus faible est nécessaire en raison de la plus grande épaisseur pour éviter les problèmes de températures d'exotherme excessifs.

Nous avons mentionné dans la partie 3.1.2 que plus la concentration de TBPB était réduite plus le flux de chaleur maximum était réduit. Nous avons aussi observé qu'une augmentation de la concentration de Pulcat A aide à réduire l'exotherme. D'ailleurs, la formulation A15, 2.0phr de Pulcat A et 0.25phr de TBPB, offrait le profil de flux de chaleur le plus faible de toutes les formulations. Malheureusement, il a été découvert que les formulations avec 2.0phr de Pulcat A avait un "pot life" très réduit. Les formulations A11, A13, A14 et A15 sont toutes passées au gel en moins de 5 heures

à température ambiante. Ceci est totalement inadéquat pour une résine utilisée en pultrusion. Donc, pour cette raison, toutes les formulations ayant plus de 1.25phr de Pulcat A ne seront pas considérées pour la fabrication de composites épais.

En nous basant sur les résultats présentés à la Figure 3.7, les formulations A04 et A07 (0.25 phr de TBPB, et 1.0 et 1.25 phr de Pulcat A) présentent les exothermes les plus bas. Les deux résultats sont presque identiques. La formulation A07 est rejetée car le fait d'utiliser 0.25phr de Pulcat A de plus ne donne aucun avantage et réduit certainement le "pot life" du mélange. La formulation A04 a donc été retenue pour la fabrication des échantillons pour étudier l'effet de la température et de l'épaisseur sur le comportement en cuisson des composites épais.

### **3.1.3.1 Cuisson en mode dynamique**

L'étude en mode dynamique de la formulation A04 a été effectuée pour les taux de chauffe de 2, 5, 10, 20 et 40 °C/minute. Pour chaque vitesse de chauffe, un minimum de quatre essais a été fait. Seulement un essai a été effectué à la vitesse de 2°C/minute car il a été trouvé que le calorimètre tombait hors tension occasionnellement et donc ces essais étaient douteux. Plus la durée de l'essai était longue, plus les chances que le calorimètre tombe hors tension augmentaient. Donc, aucun essai additionnel à 2°C/minute n'a été effectué. Le Tableau 3.3 présente les résultats des essais dynamiques pour la formulation A04.

La chaleur de réaction moyenne globale est de  $411.8 \pm 4.1$  J/g. Tel que nous pouvons le voir par ces résultats, la chaleur de réaction est indépendante de la vitesse de chauffe. Par conséquent, cette valeur sera utilisée lorsque la chaleur de réaction sera requise ultérieurement. La chaleur de réaction pour la résine 31-031-00 reportée dans l'étude par Atarsia [41] est de 274.4 J/g. Ainsi, la résine 31-022-00 utilisée dans le présent projet génère 50% plus de chaleur par unité de masse. On peut donc s'attendre à des températures d'exotherme importantes lors des moulages des composites épais.



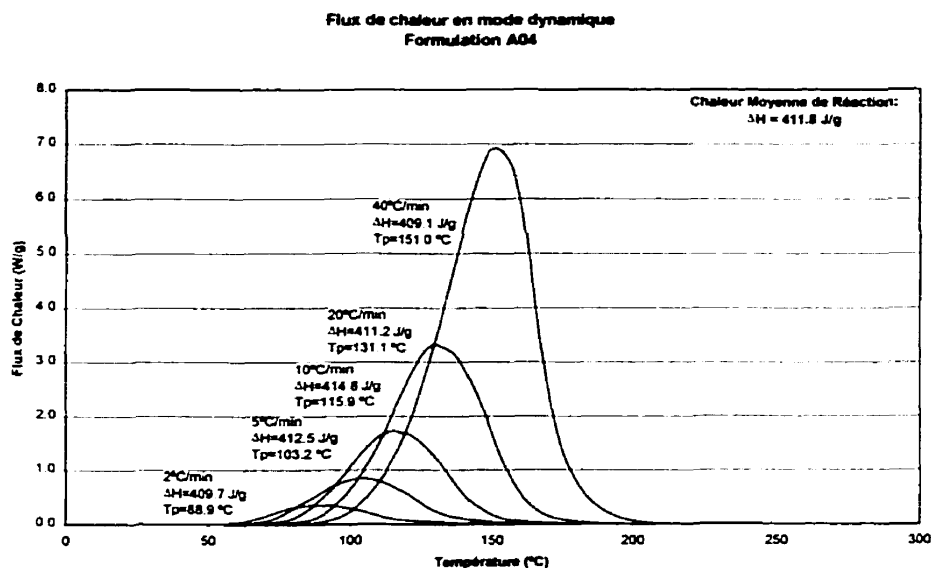
**Tableau 3.3** Résultats des essais en mode dynamique (formulation A04)

Essai	Donnée	Vitesse de chauffe (°C/minute)				
		2	5	10	20	40
1	$\Delta H_R$ (J/g)	409.7	408.1	412.1	419.1	409.3
	$T_p$ (°C)	88.9	101.9	115.8	131.6	151.8
2	$\Delta H_R$ (J/g)	-	415.1	416.5	402.1	409.5
	$T_p$ (°C)	-	103.2	115.9	130.7	152.1
3	$\Delta H_R$ (J/g)	-	412.7	414.0	412.5	407.9
	$T_p$ (°C)	-	104.1	115.7	131.8	151.0
4	$\Delta H_R$ (J/g)	-	414.0	416.7	411.2	409.6
	$T_p$ (°C)	-	103.7	116.2	130.4	149.2
Moyenne	$\Delta H_R$ (J/g)	409.7	412.5	414.8	411.2	409.1
	Dév.	-	3.1	2.2	7.0	0.8
	$T_p$ (°C)	88.9	103.2	115.9	131.1	151.0
	Dév.	-	1.0	0.2	0.7	1.3

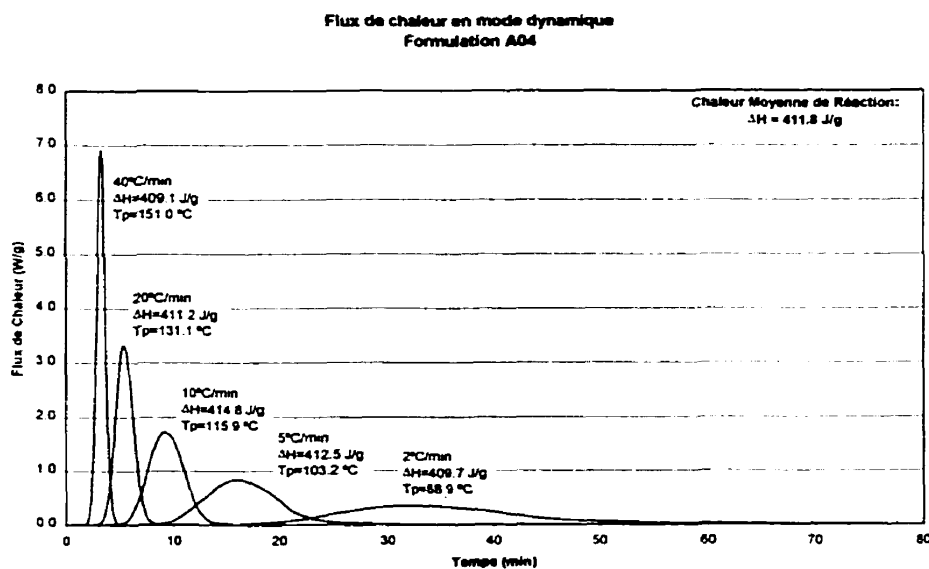
La Figure 3.9 présente les profils de flux de chaleur en fonction de la température pour toutes les vitesses de chauffe. Il faut mentionner que, puisque la vitesse de chauffe est différente pour chaque profil, l'aire située sous le profil est différente. Cette figure démontre en particulier l'effet de la vitesse de chauffe sur la température au pic exothermique. La Figure 3.10 présente la même information mais en fonction du temps. Dans ce cas-ci, l'aire située sous le profil correspond à la chaleur de réaction et est indépendante de la vitesse de chauffe. Cette deuxième figure illustre plus clairement l'importance du taux de chauffe sur le temps de réaction. Les profils de conversion de la résine en fonction du temps sont montrés à la Figure 3.11. Comme nous pouvons le voir, à 40°C/minute la conversion se fait presque instantanément tandis qu'à 2°C/minute la conversion prend au-delà d'une heure.

Ces résultats d'essais en mode dynamique servent à calculer les paramètres de cinétique de cuisson selon la loi d'Arrhénius. La méthode est décrite dans la norme ASTM E 698. Ainsi, il est possible de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  et le facteur de fréquence d'Arrhénius  $A$ . Ces paramètres interviennent selon l'équation (3.3). Il est intéressant de noter que ces paramètres sont suffisants pour décrire le processus de cuisson de la résine. Nous utilisons ici la méthode alternative présenté à la partie X3 de

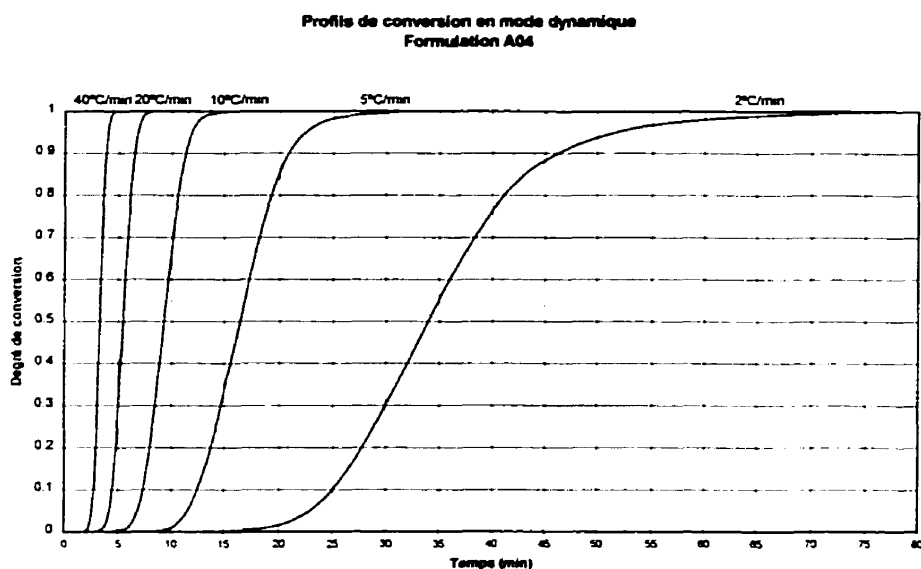
la norme E 698. Pour calculer les paramètres cinétiques, le logarithme naturel de la vitesse de chauffe divisé par la température au pic élevée au carrée est tracé en fonction de l'inverse de la températures du pic exothermique pour chaque vitesse de chauffe. Le Tableau 3.4 liste les valeurs pertinentes.



**Figure 3.9** Courbes de flux de chaleur dynamique en fonction de température



**Figure 3.10** Courbes de flux de chaleur dynamique en fonction du temps



**Figure 3.11** Profils de degré de conversion en mode dynamique

**Tableau 3.4** Données pour le calcul des paramètres de cinétique de cuisson.

Vitesse $\beta$ °K/minute	$T_p$ °K	$1/T_p$ °K <sup>-1</sup>	$-\ln(\beta/T_p^2)$
2	362.05	0.002762	11.090
5	376.35	0.002657	10.252
10	389.05	0.002570	9.625
20	404.25	0.002474	9.008
40	424.15	0.002358	8.411

L'énergie d'activation  $E_a$  est calculée selon l'équation (3.4) :

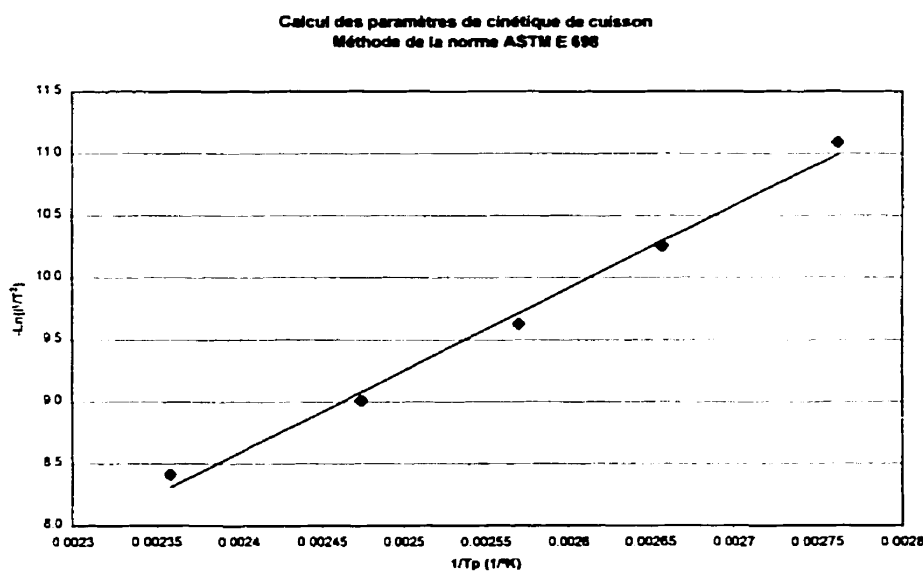
$$E_a = \frac{R \cdot d(-\ln(\frac{\beta}{T_p^2}))}{d(\frac{1}{T})} \quad (3.4)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $\beta$  est la vitesse de chauffe en °K/min et  $T$  est la température du pic exotherme en °K. La pente du tracé de  $-\ln(\beta/T^2)$  en fonction de

$1/T$  correspond à l'énergie d'activation en J/mol. Le facteur pré-exponentiel d'Arrhénius est calculé selon l'équation (3.5) :

$$A = \frac{\beta \cdot E_a \cdot e^{E_a/RT}}{R \cdot T^2} \quad (3.5)$$

La relation est présentée à la Figure 3.12. À partir de cette courbe, la pente d'une régression linéaire passée par les points et multipliée par la constante des gaz parfaits ( $R=8.32$  J/mol) donne une énergie d'activation  $E_a=55.3$  kJ/mol. Pour calculer le facteur pré-exponentiel  $A$  il faut choisir un point au milieu de la courbe sur la régression. Donc, pour  $1/T=0.0026$ ,  $T=384.62^\circ\text{K}$  ce qui fait en utilisant l'équation de la ligne de régression,  $-\ln(\beta/T^2)=9.915$  d'où  $\beta=7.31^\circ\text{K/min}$ . Ainsi, on calcule le facteur pré-exponentiel  $A=10.438 \times 10^{-6}$  (1/min).



**Figure 3.12** Relation entre la vitesse de chauffe et la température au pic

Le coefficient de vitesse de réaction de notre résine selon la formulation A04 tel que définit par l'équation 2.3 devient :

$$K = 10.438 \times 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-55.3 \times 10^3}{RT}\right) \quad (3.3)$$

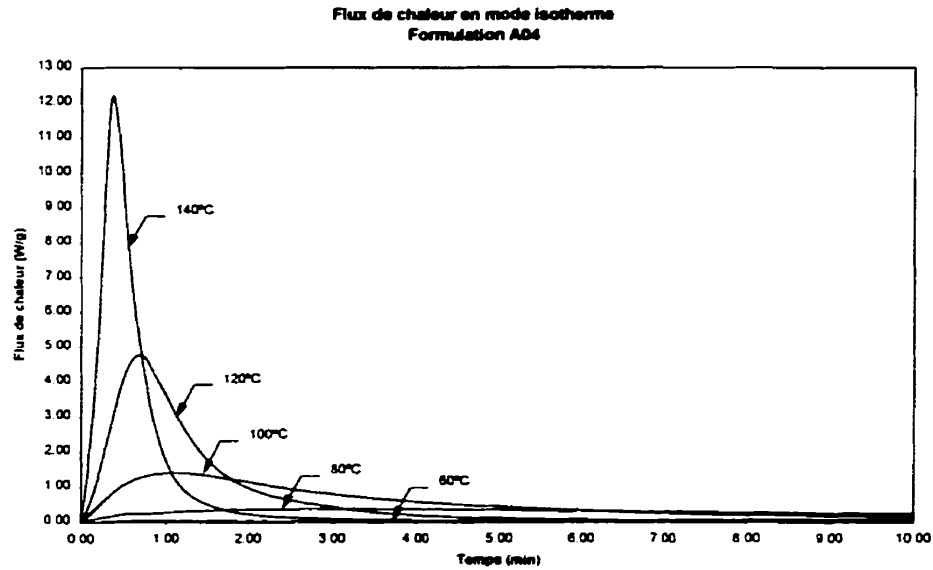
Ces valeurs sont comparables aux valeurs présentées dans l'étude de Atarsia [41]. Pour la résine 31-031 avec 1.0phr de Pulcat A et 0.5phr de TBPB, les paramètres de cinétique de cuisson ont été évalués à : le facteur de fréquence d'Arrhénius  $A=13.13E06 \text{ min}^{-1}$  et l'énergie d'activation  $E_a=57.4 \text{ kJ/mol}$ .

### 3.1.3.2 Cuisson en mode isotherme

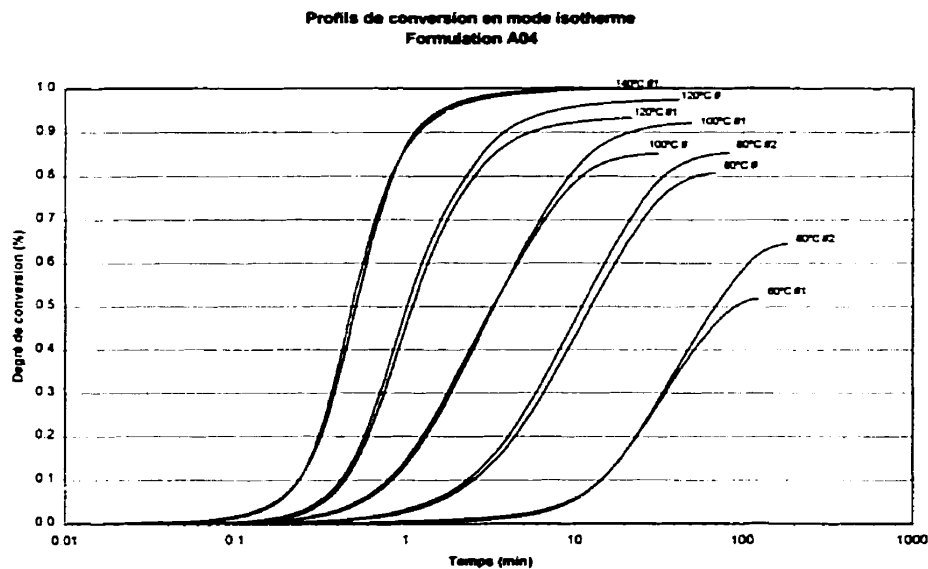
Les essais de DSC en mode isotherme ont été réalisés à 60, 80, 100, 120 et 140°C. Pour chaque température isotherme, deux essais de DSC ont été effectués. L'échantillon a été laissé dans le calorimètre à la température d'essai jusqu'à ce que le signal (le flux de chaleur) soit revenu à l'horizontale. Les résultats de l'analyse des courbes de flux de chaleur en mode isotherme sont présentés au Tableau 3.5. Les profils de flux de chaleur en mode isotherme sont présentés à la Figure 3.13 et les profils de conversion correspondants sont présentés à la Figure 3.14.

**Tableau 3.5** Résultats des essais en mode isotherme (formulation A04)

T°	Essai	Durée	$\Delta H_{iso}$	$\Delta H_{corr}$	$\Delta H_{iso} + \Delta H_{corr}$	$\alpha_{corr}$	$\alpha_{iso}$	$\Delta H_{res}$	$\alpha_{res}$	$\Delta H_{tot}$	$\alpha_{tot}$
°C	#	min.	J/g	J/g	J/g			J/g		J/g	
60	1	122.42	209.2	3.0	212.2	0.01	0.52	111.6	0.27	323.8	0.79
60	2	182.09	259.3	4.8	264.1	0.01	0.64	88.9	0.22	353.0	0.86
80	1	96.21	327.3	3.6	330.9	0.01	0.81	42.4	0.10	373.3	0.91
80	2	90.92	347.5	2.4	349.9	0.01	0.85	40	0.10	389.9	0.95
100	1	65.78	369.5	8.7	378.2	0.02	0.92	14.4	0.04	392.6	0.96
100	2	31.94	340.6	8.3	348.9	0.02	0.85	18.3	0.04	367.2	0.90
120	1	31.85	352.3	30.2	382.5	0.07	0.93	0	0.00	382.5	0.93
120	2	56.50	373.3	26.5	399.8	0.06	0.98	0	0.00	399.8	0.98
140	1	27.71	304.8	95.3	400.1	0.23	0.98	0	0.00	400.1	0.98
140	2	21.35	342.8	73.3	416.1	0.18	1.01	0	0.00	416.1	1.00



**Figure 3.13** Flux de chaleur en mode isotherme



**Figure 3.14** Profils de conversion en mode isotherme

Ce qui est le plus évident à la Figure 3.13 est le changement de l'intensité du flux de chaleur suite à l'augmentation de la température de cuisson. À 60°C, le flux est tellement faible qu'il n'apparaît pas sur cette figure. On observe également un pic

exothermique très important pour les températures de 100°C et plus. Ce comportement est typique des résines polyester insaturées. Lorsque l'échantillon est placé dans la cellule, la température du calorimètre baisse sous la température programmée. Le calorimètre doit donc chauffer pour rétablir la température programmée. Ce faisant, le calorimètre surchauffe l'échantillon et dépasse la température programmée. La température programmée est par contre rapidement rétablie. Dans le cas des essais à 140°C, le flux de chaleur important et soudain généré par la résine et l'équilibration du calorimètre font que la température de l'échantillon atteint 152.7°C. Pour les autres températures de cuisson, le dépassement était de l'ordre de quelques degrés. Ce qui est remarquable c'est que cette hausse de température a été causée par un échantillon de résine d'environ 15mg. Ceci nous donne une indication de la réactivité et de la puissance calorifique de cette résine.

Plusieurs remarques peuvent être faites à l'égard des résultats présentés au Tableau 3.5. Premièrement, plus la température de cuisson est basse, plus la chaleur résiduelle  $\Delta H_{res}$  augmente. À 60°C, en moyenne 25% de la résine n'avait pas réagi pendant la cuisson isotherme. Aux températures de 120 et 140°C, aucune quantité de chaleur résiduelle n'est détectée par le calorimètre. Évidemment, il est possible que pour la méthode isotherme utilisée, une certaine quantité de chaleur de réaction dégagée pendant l'équilibrage du calorimètre ne soit pas détectée. Cependant, au dessous de 100°C cette quantité est négligeable et tombe dans la marge d'erreur de calcul. La grande différence observée entre le  $\Delta H_{iso}$  pour les deux essais à chaque température est en raison des temps différents des essais. En particulier pour les essais à 60°C, puisque le flux de chaleur est très faible, il devient difficile de juger le moment lorsque le signal rétablit l'horizontale. Évidemment pour 60°C, 122 minutes ne sont pas suffisantes. Ceci laisse donc à penser que 182 minutes sont également insuffisantes puisque la chaleur totale ( $\Delta H_{tot}$ ) pour les deux essais à 60°C était inférieure au maximum de 410 J/g mesuré en mode dynamique. La même chose peut être dite pour les essais à 80, 100 et 120°C. À 140°C les valeurs de  $\Delta H_{tot}$  tombent dans la variance des résultats en mode dynamique. Ainsi, il aurait fallu laisser les échantillons dans le calorimètre pour beaucoup plus de

temps pour tous les essais. De cette façon nous aurions pu déterminer avec plus de précision la conversion isotherme de cette résine. Malheureusement, il ne restait pas suffisamment de temps pour refaire les essais avant la fin de ce projet.

À partir de ces résultats nous pouvons établir les temps de moulage minimum pour la fabrication des composites préparés avec la formulation A04. Il a été démontré pour une résine polyester similaire (31-031), le module élastique de la résine tend vers son maximum lorsque le degré de conversion atteint une valeur de 0.80 [73]. Les temps minimum de cuisson pour atteindre une conversion de 0.80 aux températures étudiées sont présentés au Tableau 3.6.

**Tableau 3.6** Temps minimum de cuisson pour atteindre une conversion de 0.80

Température de moulage °C	Temps Pour $\alpha=0.80$ minutes
60	-
80	34.1
100	9.2
120	2.3
140	0.8

À la température de moulage de 60°C, on ne peut s'attendre à atteindre une cuisson de 0.80 selon les résultats obtenus. Il est possible que cette température soit insuffisante pour compléter la cuisson à cause d'une vitrification prématurée. Les composites moulés à cette température nécessitent donc une poste-cuisson à une température supérieure à 60°C pour compléter la cuisson de la résine.



## 3.2 Étude des profils de température et du degré de conversion des composites épais lors de la cuisson

### 3.2.1 Moulage des composites à formulation de résine initiale

Dans cette partie nous étudions la cuisson des composites épais préparés avec la formulation de résine A04. Les résultats sont présentés premièrement pour la cuisson en fonction de la température de cuisson et deuxièmement en fonction de l'épaisseur du composite pour une température de cuisson donnée. Des hypothèses sont postulées pour expliquer la présence de fissures observées dans certains des composites moulés.

#### 3.2.1.1 Effet de la température de cuisson sur les profils de température

Pour déterminer le comportement en cuisson des composites épais en fonction de la température de moulage, des composites épais de plusieurs dimensions nominales ont été préparés avec la formulation de résine initiale A04 et ont été moulés à des températures de moulage entre 60 et 140°C. Les résultats de l'analyse des profils de température mesurés dans les composites lors des moulages sont présentés au Tableau 3.7. L'évaluation du degré de conversion a été effectuée par méthode de DSC, telle que décrite à la partie 2.6 du Chapitre 2. Dans ce tableau,  $T_c$  et  $T_p$  sont respectivement les températures de moulage et de l'exotherme,  $t_{Tc}$  et  $t_p$  sont les temps requis pour les atteindre,  $\Delta T$  est l'écart entre  $T_p$  et  $T_c$ ,  $\alpha_{Tc}$  est le degré de conversion atteint en surface lorsque la température de la surface atteint  $T_c$ , et  $\alpha_{s,fin}$  et  $\alpha_{c,fin}$  sont respectivement les degrés de conversion final en surface et à la mi-épaisseur du composite.

La première série de moulages a été effectuée sur les composites de dimensions nominales 51x51 mm. La température de transition vitreuse de la résine complètement réticulée est d'environ 123°C telle que déterminée par analyse calorimétrique de DSC. Donc, le premier composite a été moulé à 140°C, étant donné que la cuisson complète de la résine est garantie pour une température de cuisson supérieure au  $T_{g,\infty}$  [74]. Des composites de 51x51 ont ensuite été moulés aux températures de 60, 80, 100 et 120°C.

Pour étudier la cuisson en fonction de la température pour d'autres dimensions, des composites de 38x38 ont été moulés aux températures de 80, 100, 120 et 140°C, et des composites de 25x25 ont été moulés aux températures de 80 et 100°C.

**Tableau 3.7** Résultats des moulages des composites épais en fonction de la température de moulage

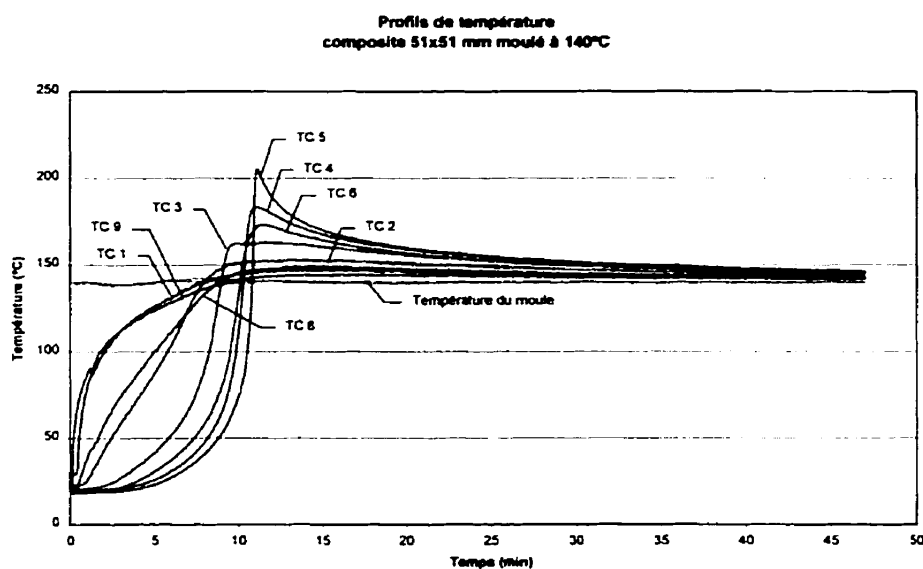
Dimension nominale	T <sub>c</sub> °C	T <sub>p</sub> °C	ΔT °C	t <sub>p</sub> min.	α <sub>Tc</sub>	t <sub>Tc</sub> min.	α <sub>s,fin</sub>	α <sub>c,fin</sub>
25x25mm	80	147.2	67.2	11.48	0.020	5.6	0.80	0.96
25x25mm	100	182.6	82.6	6.50	0.170	3.5	0.95	0.97
38x38mm	80	164.1	84.1	15.90	0.046	8.3	0.83	0.93
38x38mm	100	183.6	83.6	10.13	0.355	5.3	1.0	1.0
38x38mm	120	200.3	80.3	8.20	-	5.3	-	-
38x38mm	140	180.4	40.4	7.07	-	5.3	-	-
51x51mm	60	123.4	63.4	45.47	0.04	19.5	0.80	0.96
51x51mm	80	169.5	89.5	21.27	0.20	11.8	0.89	0.94
51x51mm	100	213.7	113.7	15.40	0.47	8.5	0.97	0.93
51x51mm	120	199.0	79.0	12.25	0.81	8.0	0.99	0.97
51x51mm	140	205.3	65.3	11.08	0.96	7.9	0.98	0.98

Note : les profils de conversion n'ont pas été évalués pour les composites 38x38 moulés aux températures 120 et 140°C.

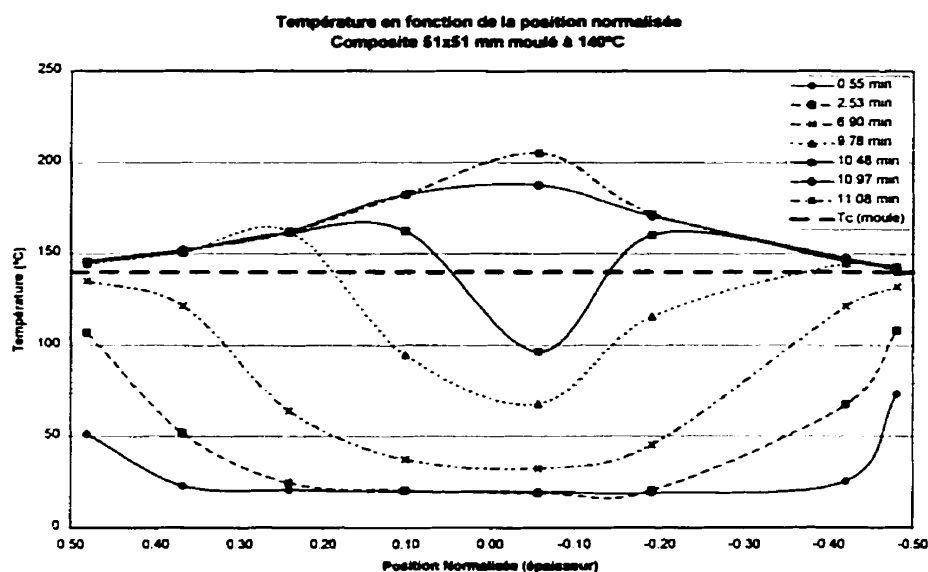
La Figure 3.15 présente les profils de température pour le composite 51x51 moulé à 140°C. Ces profils sont représentatifs de la cuisson des composites épais moulés dans cette étude. Les diagrammes des profils de température pour tous les composites moulés dans cette étude sont présentés en annexe. Les lignes de thermocouple (TC) sont numérotées de la surface du haut (TC 1) à la surface du bas (TC 9). Pour le cas du composite 51x51 moulé à 140°C, le profil de température qui correspond au TC 7 ne paraît pas sur la Figure 3.15. Un problème survenu lors du moulage a empêché l'utilisation du TC 7. La position des thermocouples dans tous les composites a été mesurée au pied-à-coulisse. Les données sont présentées en annexe.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.15, les surfaces du composite se réchauffent presque instantanément tandis que la mi-épaisseur reste froide pendant près de 5 minutes avant de commencer à se réchauffer. Cependant, la température à la mi-

épaisseur augmente rapidement à la température d'initiation de cuisson de la résine. Une fois que la réaction est initiée, la chaleur générée par la réaction de réticulation fait augmenter la température à la mi-épaisseur à un taux maximum de  $217^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  et atteint  $205^{\circ}\text{C}$ . À partir du moment que le milieu commence à se réchauffer, le temps écoulé pour atteindre le pic exothermique est autour de 6 minutes. Suite à l'exotherme à la mi-épaisseur, la température en surface atteint presque  $150^{\circ}\text{C}$ . Cette hausse de température en surface est causée par le reflux de chaleur qui provient de la mi-épaisseur et qui est conduite vers les parois du moule. On voit également que le profil du TC 2 plafonne près de 10 minutes, suivi de très près par le profil du TC 3. Par la suite le TC 4 atteint son maximum, suivi du TC 5, le TC 6 et à la fin le TC 8. Cette séquence de maximums indique qu'un front de température s'est formé près de la surface et s'est propagé vers le milieu de la section. La progression du front de température est visible sur la Figure 3.16. La position normalisée 0.50 correspond à la surface supérieure du composite. L'intensité du front de température diminue plus la température de moulage diminue. En effet, plus la température de moulage est basse, plus les profils de température sont uniformes à travers le composite.

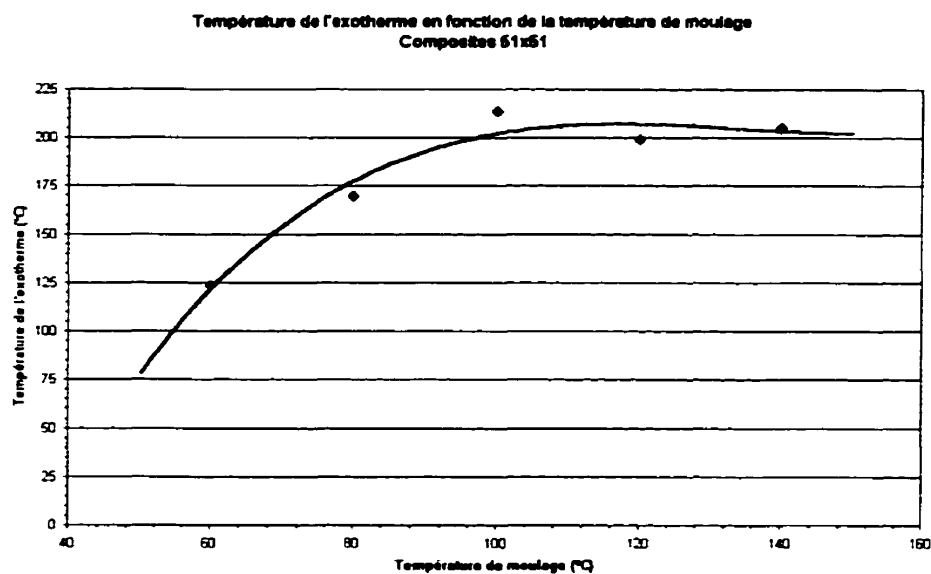


**Figure 3.15** Profils de température du composite 51x51 moulé à  $140^{\circ}\text{C}$

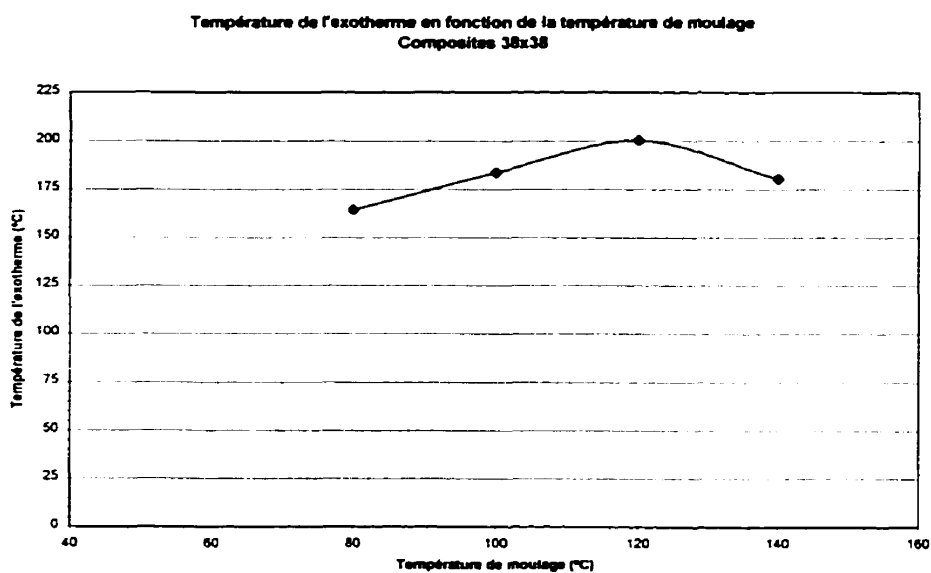


**Figure 3.16** Température en fonction de la position normalisée du composite 51x51 moulé à 140°C

L'influence de la température de moulage sur la température de l'exotherme à la mi-épaisseur pour les composites de dimension 51x51 est illustrée à la Figure 3.17. Ce qu'on observe principalement sur cette figure est que la température de l'exotherme semble augmenter de façon linéaire entre les températures de moulage 60, 80 et 100°C, suivie d'un plafonnement de la température de l'exotherme qui se manifeste entre les températures de moulage 100 et 120°C. Bien que le nombre de moulages de composites de 38x38 n'a pas été suffisant pour déterminer si la température de l'exotherme plafonne également aux températures de moulage plus élevées, on voit très bien sur la Figure 3.18 que la température de l'exotherme atteint un maximum pour la température de moulage de 120°C. Puisque seulement deux moulages de composites de 25x25 ont été effectués, il est impossible de tirer des conclusions pour cette dimension de composite. La position des thermocouples à la mi-épaisseur des composites a été vérifiée pour déterminer si les baisses de température d'exotherme aux plus hautes températures de moulage ne seraient pas en raison d'erreurs expérimentales. La position des thermocouples a été trouvée comparable. Ainsi, la mesure de température était convenable dans tous les cas.



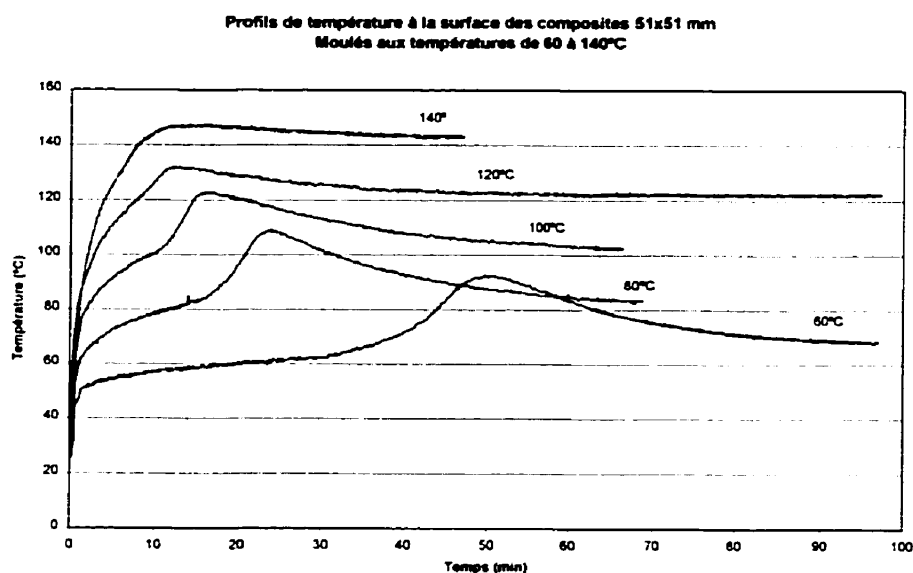
**Figure 3.17**  $T_p$  en fonction de  $T_c$  (composites 51x51)



**Figure 3.18**  $T_p$  en fonction de  $T_c$  (composites 38x38)

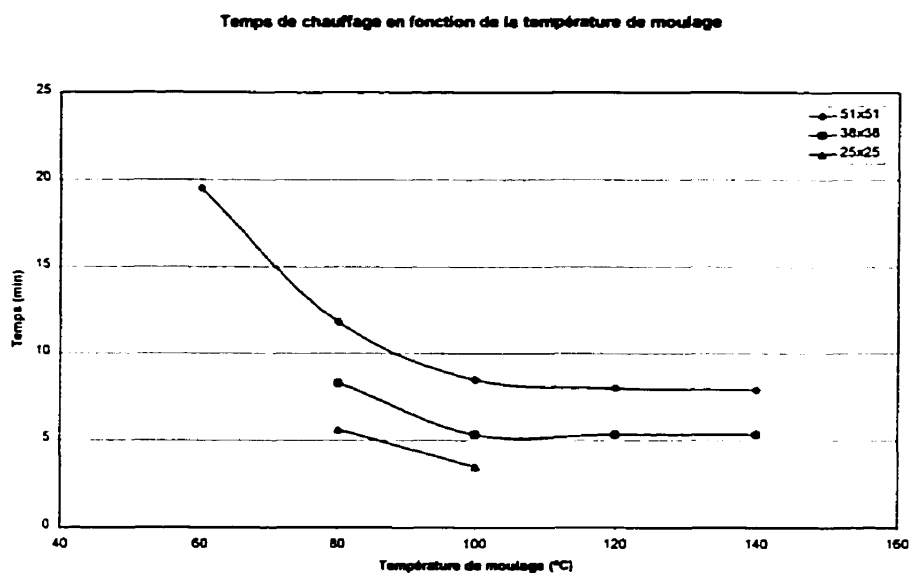
À la mi-épaisseur du composite, on observe principalement une augmentation de la température de l'exotherme avec l'augmentation de la température de moulage. Cependant, on peut observer un comportement inverse pour les profils de température en

surface. Plus la température de moulage augmente, plus les profils de température sont aplatis. Cette observation est illustrée à la Figure 3.19. En effet, pour la température de moulage 60°C, la différence entre la température de moulage et la température de l'exotherme en surface est la plus importante. À 60°C, l'écart est de 32.5°C. Les écarts décroissent avec l'augmentation de la température de moulage. Respectivement, les écarts de température sont 28.9, 22.6, 11.9 et 7.1, pour les températures de moulage 80, 100, 120 et 140°C.



**Figure 3.19** Profils de température à la surface des composites 51x51 moulés de 60 à 140°C

Le temps pour atteindre la température de moulage aux surfaces baisse avec une augmentation de la température de moulage et devient constante autour de 120°C, tel qu'illustré à la Figure 3.20. Principalement, plus la température de moulage augmente, plus la cuisson de la résine passe d'un mode isotherme à un mode dynamique. Donc, à 140°C, la résine polymérise presque entièrement par le temps que la température en surface atteint 140°C, alors que pour 60°C seulement une faible quantité de résine a polymérisée lorsque la température de moulage est atteinte. Effectivement, l'exotherme en surface est complètement masqué par la chauffe du moule.

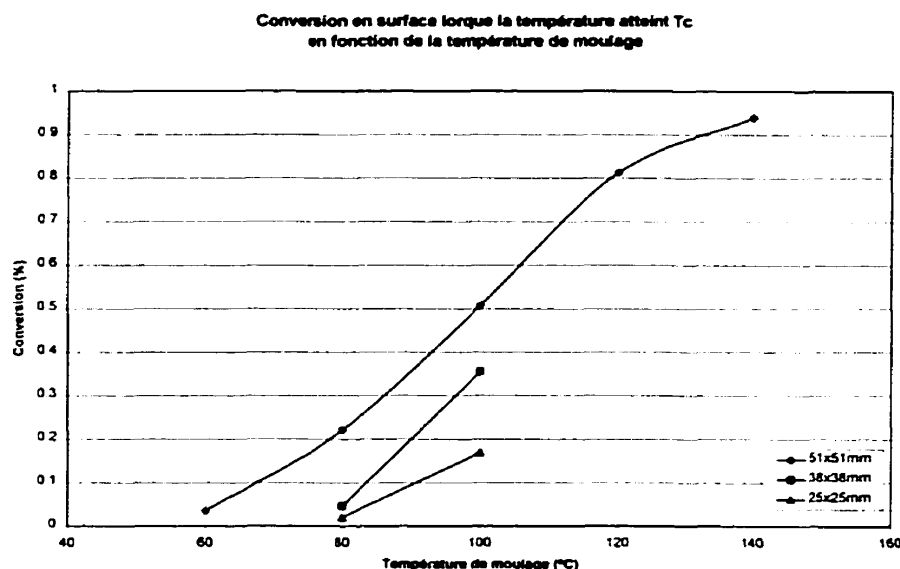


**Figure 3.20**  $t_{Tc}$  en fonction de  $T_c$

La Figure 3.21 présente le degré de conversion de la résine en surface au moment que la température de moulage est atteinte. On voit que plus la température de moulage augmente, plus le degré de conversion en surface augmente. Ainsi, la quantité de chaleur qui est dégagée pendant le chauffage aide à faire augmenter la température de la résine. L'augmentation de la température de l'exotherme en surface est en partie causée par la chaleur de réaction de la résine qui n'a pas réagi pendant le chauffage et en partie en raison de la chaleur provenant de la réaction de la résine à la mi-épaisseur.

La température d'exotherme maximale de 213.7°C, a été mesurée pour le composite 51x51 moulé à 100°C. À 120°C, la température de l'exotherme était de 199.0°C, ce qui correspond à une baisse de 14.7°C. Par contre, à 140°C, on observe une augmentation de 6.3°C de la température de l'exotherme par rapport au composite moulé à 120°C. Ces variations de température de l'exotherme sont le résultat des effets combinés des taux et des temps de production de chaleur par la résine entre la mi-épaisseur et les surfaces du composite. Ceci illustre la complexité des problèmes de transfert de chaleur qui caractérisent la cuisson des composites épais. De tels relations

nécessitent des modèles numériques afin de bien les analyser et comprendre adéquatement les relations en jeux.



**Figure 3.21**  $\alpha_{T_c}$  est atteint en fonction de  $T_c$

### 3.2.1.2 Effet de l'épaisseur du composite sur les profils de température

L'effet de l'augmentation de l'épaisseur des composites sur la cuisson a été étudiée par des moulages effectués à 80°C. Des composites de dimension 25x25, 38x38 et 51x51 avaient déjà été moulés. Pour compléter l'étude en fonction de l'épaisseur, des composites de dimensions 63x63 et 76x76 ont été moulés à 80°C. Les résultats de ces moulage sont présentés au Tableau 3.8.

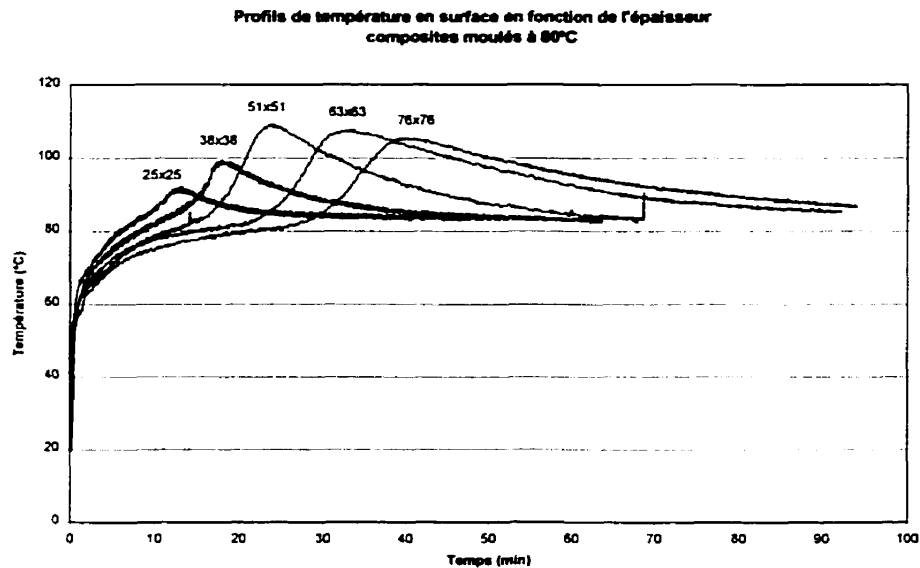
Lorsque l'épaisseur du composite est augmentée, le temps de conduction de la chaleur vers la mi-épaisseur du composite augmente et en conséquence, le composite prend plus de temps à se réchauffer. Ceci est confirmé par l'augmentation des temps  $t_p$  et  $t_{T_c}$ . L'effet de l'accroissement de l'épaisseur sur les temps de conduction de la chaleur se voit sur les Figure 3.22 et 3.23, qui présentent respectivement les profils de



température en surface et à la mi-épaisseur des composites moulés à 80°C, de dimension 25x25 à 76x76.

**Tableau 3.8** Résultats des moulages de composites à 80°C en fonction de l'épaisseur du composite.

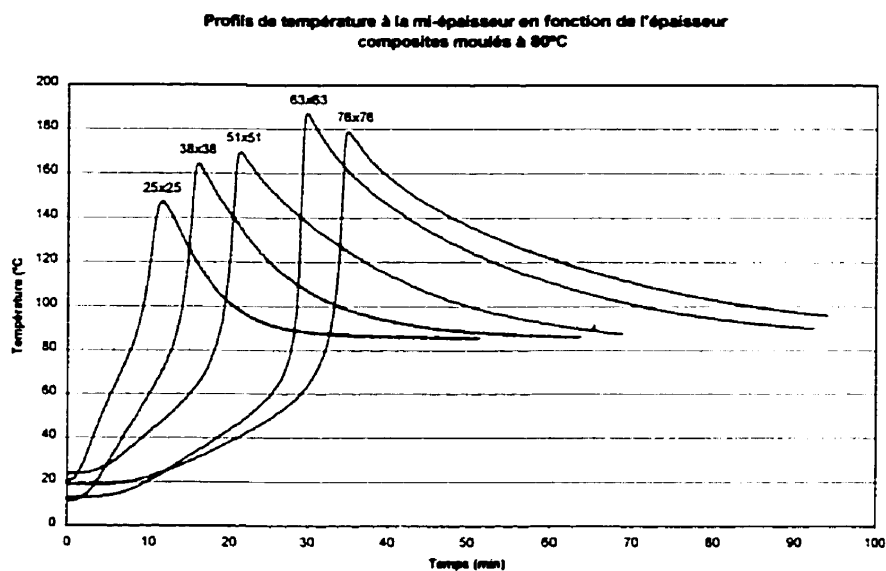
Dimension nominale	$T_c$ °C	$T_p$ °C	$\Delta T$ °C	$t_p$ min.	$\alpha_{Tc}$	$t_{Tc}$ min.	$\alpha_{s,fin}$	$\alpha_{c,fin}$
25x25mm	80	147.2	67.2	11.48	0.02	5.6	0.80	0.96
38x38mm	80	164.1	84.1	15.90	0.05	8.3	0.83	0.93
51x51mm	80	169.5	89.5	21.27	0.20	11.8	0.89	0.94
63x63mm	80	204.3	124.3	29.73	0.30	15.0	0.90	0.95
76x76mm	80	178.5	98.5	34.93	0.41	18.9	0.88	0.93



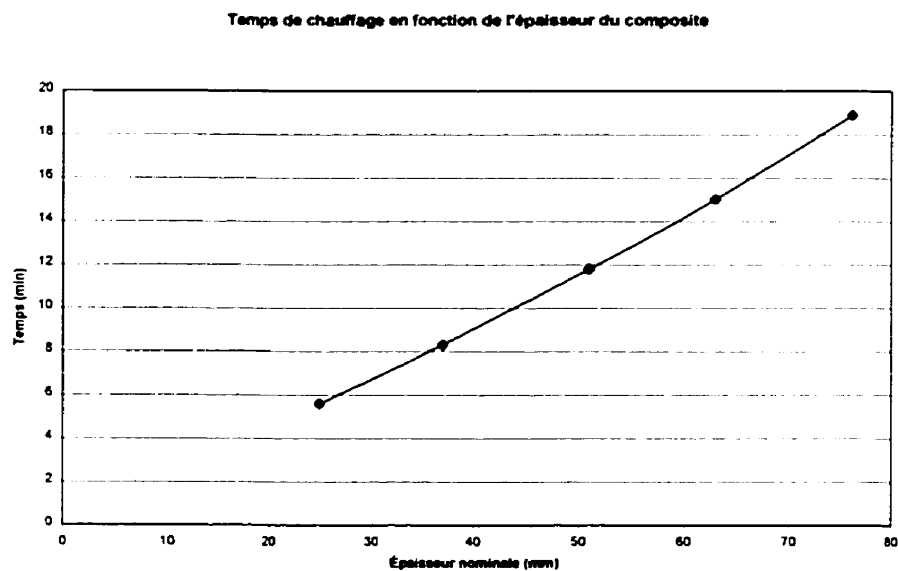
**Figure 3.22** Profils de température en surface (composites moulés à 80°C)

Plus l'épaisseur augmente, plus l'exotherme à la mi-épaisseur est repoussé dans le temps. La même chose peut être dite pour le profil de température en surface. La Figure 3.24 présente le temps de chauffage des surfaces en fonction de l'épaisseur du composite. Une relation linéaire est observée. En raison de cette augmentation du temps de

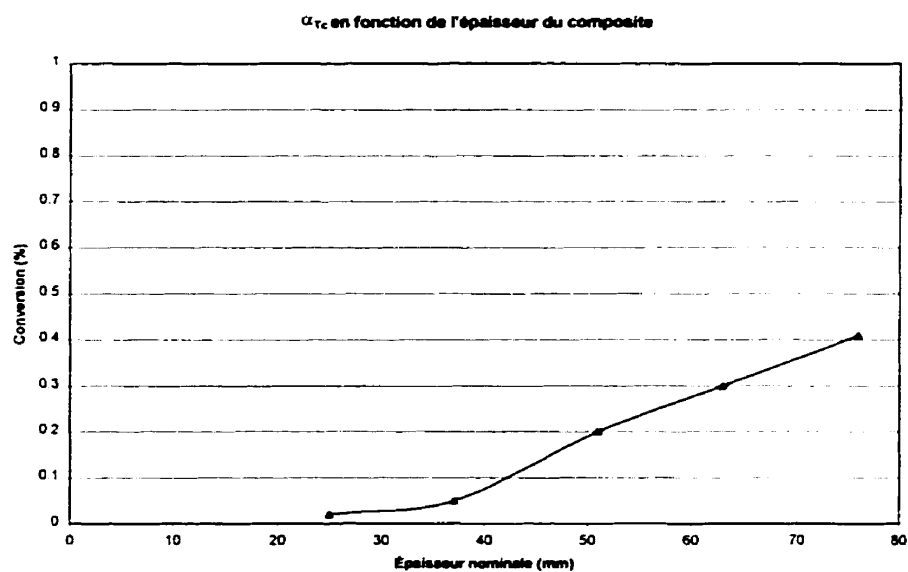
chauffage, le degré de conversion atteint par la résine en surface paraît également augmenter selon une relation linéaire, comme l'indique la Figure 3.25.



**Figure 3.23** Profils de température à la mi-épaisseur (composites moulés à 80°C)

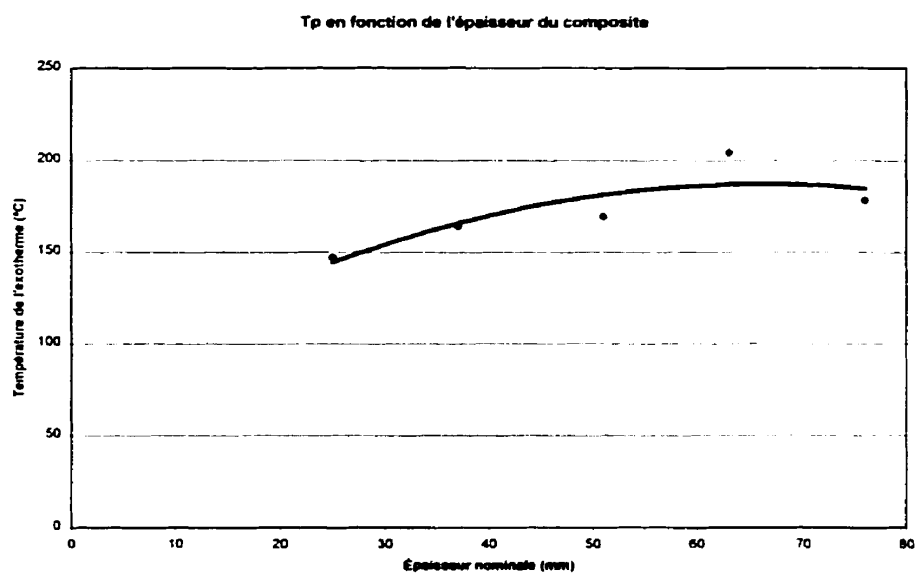


**Figure 3.24**  $t_{Tc}$  en fonction de l'épaisseur du composite



**Figure 3.25**  $\alpha_{Tc}$  en fonction de l'épaisseur du composite

Une autre conséquence de l'accroissement de l'épaisseur est une augmentation de la température de l'exotherme à la mi-épaisseur. La Figure 3.26 présente la température de l'exotherme en fonction de l'épaisseur du composite.



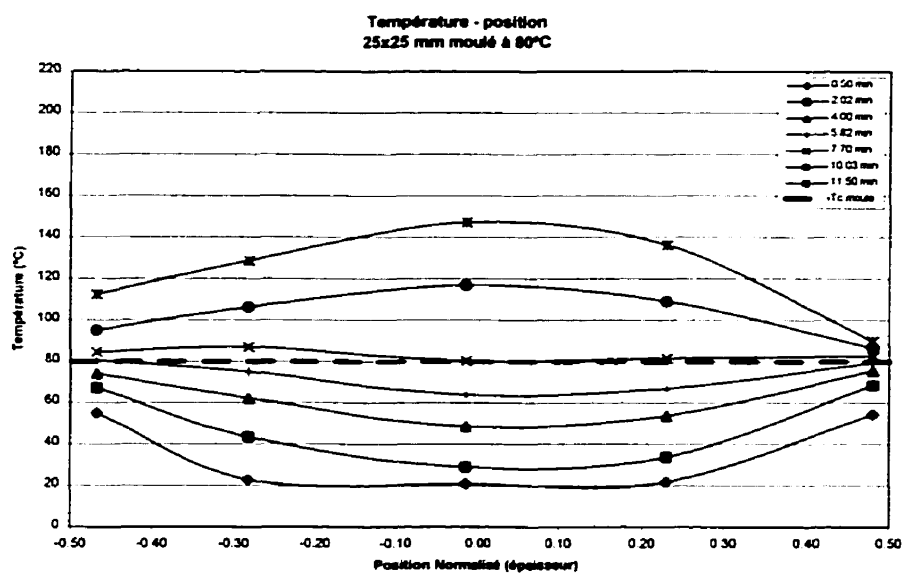
**Figure 3.26**  $T_p$  en fonction de l'épaisseur du composite

Tout comme les résultats de température d'exotherme en fonction de la température de moulage, la température de l'exotherme en fonction de l'épaisseur semble plafonner à partir de l'épaisseur 63x63. Effectivement on observe une baisse de la température de l'exotherme pour le composite 76x76 en comparaison avec le composite 63x63. On peut remarquer un comportement semblable pour la température maximale atteinte en surface, comme le montre la Figure 3.22. La température de l'exotherme atteint un maximum pour le composite de 51x61 puis baisse à mesure que l'épaisseur augmente. Ceci suggère que plus l'épaisseur augmente, moins la chaleur générée à la mi-épaisseur affecte le profil de température en surface.

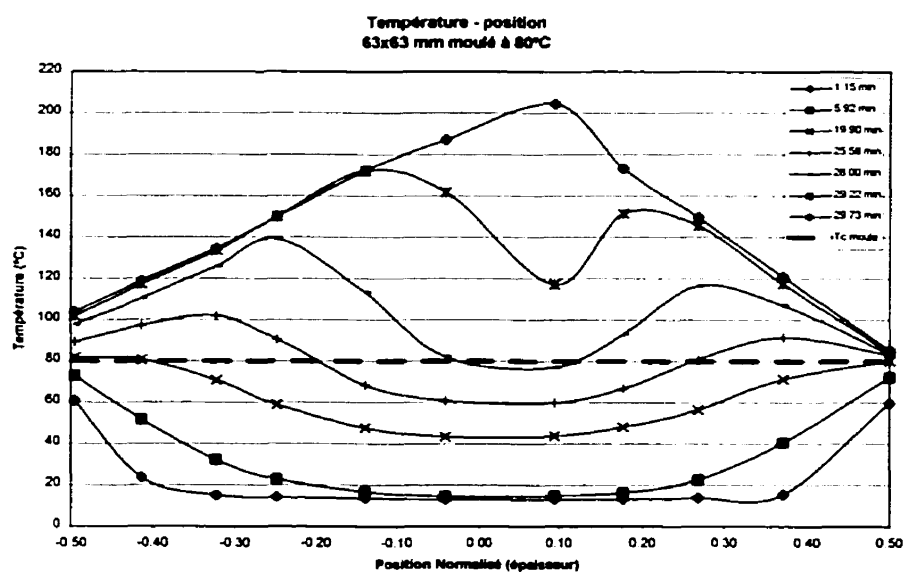
Suite au moulage du composite 76x76 il a été découvert que la cale supérieure du moule était trop épaisse de 6mm. En conséquence, les dimensions réelles de ce composite sont 75.90x70.25 (largeur x hauteur), ce qui est 7.6% plus mince que voulu. Donc, la baisse de l'exotherme peut être expliquée en raison du fait qu'il y avait moins de résine dans le composite. La quantité de renforts étant fixe, la réduction de l'épaisseur réduit la quantité de résine et augmente le taux de renfort. Un taux de renforts plus élevé aide à réduire la température de l'exotherme. Une pyrolyse effectuée sur une tranche du composite 76x76 a démontré que le taux massique de renfort avait augmenté de 4.5%, soit de 69.0% à 73.5%, par rapport au taux moyen des autres composites. Par contre, il est difficile de savoir si la baisse de l'exotherme est uniquement causée par cette modification, puisque la relations entre la température de l'exotherme et le taux de renfort n'est pas linéaire. Comme l'explique la section précédente, la cuisson des composites de grande épaisseur introduit des problèmes de transfert de chaleur très complexes. Donc, la baisse de la température de l'exotherme pour le composite de 76x76 ne peut être expliquée uniquement par l'augmentation du taux de renforts.

Le phénomène de cuisson s'initiant à la surface et progressant par un front de température vers le milieu devient plus prononcé avec une augmentation de l'épaisseur. Ceci est apparent quand on compare les profils de température en fonction de la position

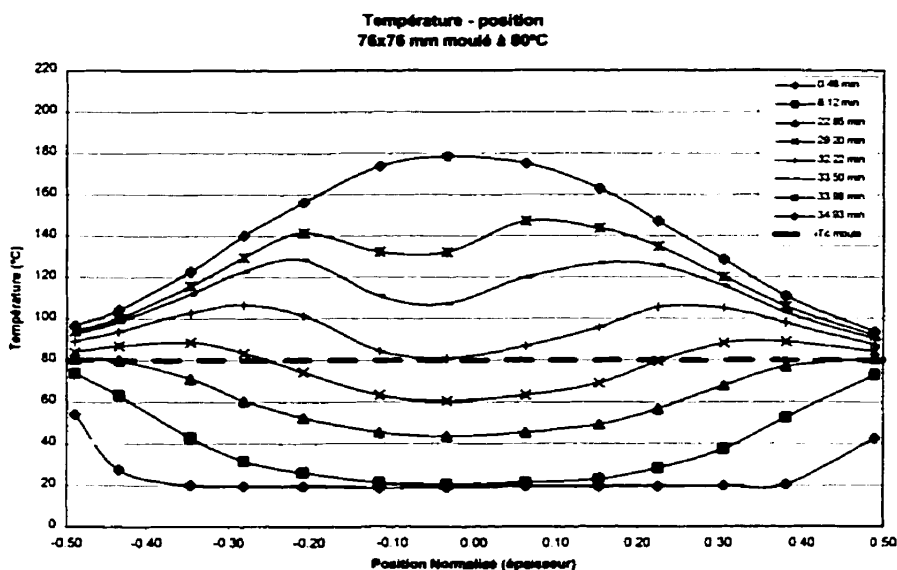
normalisée. Les profils de température pour les composites de 25x25, 63x63 et 76x76 sont montrés aux Figures 3.27, 3.28 et 3.29.



**Figure 3.27** Température en fonction de la position normalisée (composite 25x25 moulé à 80°C)



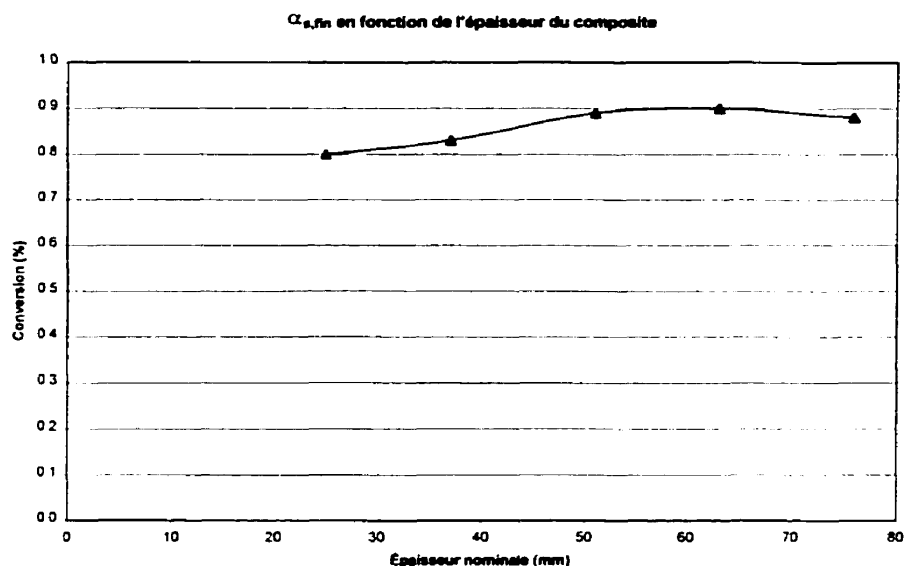
**Figure 3.28** Température en fonction de la position normalisée (composite 63x63 moulé à 80°C)



**Figure 3.29** Température en fonction de la position normalisée (composite 76x76 moulé à 80°C)

Il est intéressant de voir que le phénomène de propagation de température sous forme de vague est plus prononcé pour le composite 63x63. On s'attendait à ce que le phénomène soit plus marqué pour le composite 76x76. Par contre, tel qu'expliqué ci-dessus, le composite 76x76 avait une épaisseur réelle de 70mm et un taux de renfort plus élevé. Les profils sont plus uniformes.

Le degré de conversion final atteint en surface correspond relativement bien aux valeurs prédites par l'étude de cuisson de la formulation A04 en mode isotherme si l'on considère l'effet de l'exotherme à la mi-épaisseur. La Figure 3.30 présente le degré de conversion final en surface en fonction de l'épaisseur du composite. Plus l'exotherme au milieu du composite est important, plus le degré de conversion final en surface augmente. Ceci résulte du fait que l'exotherme au milieu affecte par la suite le profil de température à la surface et augmente la température maximale atteinte en surface. Il est intéressant de noter que le degré de conversion final pour le composite de 76x76 a diminué par rapport au composite de 63x63. Ceci pourrait s'expliquer par la baisse de l'exotherme observée en surface pour le composite 76x76.



**Figure 3.30**  $\alpha_{s,fin}$  en fonction de l'épaisseur du composite

### 3.2.1.3 Analyse de la qualité des composites à formulation de résine initiale

Suite au moulage, les composites ont été refroidis à température ambiante puis découpés pour effectuer un examen interne. Presque tous les composites avaient développé des fissures dans la section, à des degrés divers. Le Tableau 3.9 présente les résultats de cette inspection. En général, l'imprégnation était excellente. L'état de surface des composites moulés variait avec la température de moulage. Les composites moulés aux températures 120 et 140°C présentaient en général un mauvais état de surface. Les vues de section pour tous les composites moulés dans cette étude sont présentées en annexe.

Le taux de renforts a été mesuré par pyrolyse pour tous les composites moulés. Les résultats sont présentés en annexe. Le taux de renfort volumique moyen est de 51.2%, ce qui correspond à un taux de renfort massique moyen de 69.0%. Le seul composite qui fait exception est le composite 76x76 qui détient un taux de renfort volumique de 56.6% et un taux de renfort massique de 73.5%.

**Tableau 3.9** Description de l'état physique des composites épais

<b>Dimensions (mmxmm)</b>	<b>Tc (°C)</b>	<b>Observations</b>
25x25	80	- pas de fissure ou d'inclusion
25x25	100	- une fissure horizontale couvrant près de 80% de la largeur
38x38	80	- pas de fissure - quelques petites bulles d'air
38x38	100	- une fissure ondulante horizontale à la mi-épaisseur
38x38	120	- des fissures importantes à la mi-épaisseur - des petites fissures en surface - quelques inclusions importantes
38x38	140	- plusieurs fissures importantes au milieu, se croisant au centre de la section (forme étoilée) - plusieurs fissures en surface - bulles d'air dans la zone du milieu - très mauvais état de surface
51x51	60	- pas de fissure au milieu, par contre on peut distinguer des micro-fissures en surface - des petites bulles d'air distribuées de façon aléatoire à travers une zone centrale de 35x35mm
51x51	80	- une très petite fissure horizontale à la mi-épaisseur - quelques petites bulles d'air parsemées à travers la section
51x51	100	- une fissure horizontale très importante à la mi-épaisseur, accompagnée d'une petite fissure verticale au milieu de la section - autrement, très bonne qualité de composite, pas de bulles d'air
51x51	120	- fissuration très importante au milieu et en surface. Les fissures se rejoignent en un point central où il y a une cavité importante. Quelques fissures couvrent complètement la largeur du composite. Il y a aussi des petites fissures parsemées dans des zones autrement intactes. - état de surface relativement mauvais
51x51	140	- fissuration très importante. Les fissures sont moins larges et moins sévères que le cas du 51x51 à 120°C. Par contre, les fissures en surface sont plus importantes et plus nombreuses. - très mauvais état de surface.
63x63	80	- fissure horizontale importante accompagné d'une petite fissure verticale au milieu. La fissure horizontale est très large. - quelques petites bulles d'air
76x76	80	- trois grosses fissures relativement larges en forme de 'Y' dans la zone du milieu. - quelques petites bulles d'air



Les fissures qu'ont développées certains des composites suggèrent une cuisson évoluant de la surface vers le milieu. D'ailleurs, les profils de conversion évalués démontrent que dans plusieurs cas, la surface a complètement réticulé bien avant que le milieu n'ait commencé à réagir. Les profils de degré de conversion évalués en surface et à la mi-épaisseur pour tous les moulages sont présentés en annexe. Selon la littérature [25,30,32,35,37,38,39], les fissures sont causées par la formation de contraintes développées en raison du retrait associé à la réticulation de la résine lorsque ce retrait est restreint par une couche solide qui l'entoure. De plus, les moulages ont été effectués sans pression de consolidation. Le moule utilisé dans cette étude était à volume constant. La seule pression appliquée au composite se limitait à l'action du poinçon au moment de la fermeture du moule. Par la suite, la pression était uniquement induite par l'expansion des matériaux.

Cette étude a démontré que durant le cycle de cuisson, les composites moulés subissent des gradients de température importants qui causent des gradients de conversions. La cuisson différentielle pourrait être la principale cause des fissures observées. En particulier on peut noter la configuration des fissures du composite 76x76 qui suggère que des contraintes radiales se sont formées en se rapprochant du milieu de la section. Puisque le composite était chauffé sur les quatre cotés, les coins ont cuit en premier. Donc, la progression de la cuisson devient circulaire en se rapprochant du milieu. On peut noter par contre que les fissures développées dans le composite de 76x76 sont moins 'violentes' que les fissures développées dans les composites moulés à 120 et 140°C. Bien que les fissures du composite 76x76 sont importantes, elles sont bien définies et constantes. Ceci suggère que ces fissures se sont formées plus lentement que les fissures du composite 38x38 moulé à 140°C et des composites 51x51 moulés à 120 et 140°C. De plus, seuls les composites moulés à 120 et 140°C ont développé des fissures importantes en surface. On a mentionné que le composite 51x51 moulé à 60°C montrait des micro-fissures en surface, par contre elles ne sont pas comparables aux autres fissures observées en surface. Ainsi, ces observations suggèrent plusieurs mécanismes de fissuration, différents pour les effets de la température et pour les effets de l'épaisseur.

Il est très difficile de savoir à quel moment et comment ces fissures se sont formées. Corden *et al.*[39], et Kim et Hahn [35] prétendent que les contraintes résiduelles se développent tout juste après le gel, lorsque la résine commence à développer sa résistance mécanique. Ces auteurs suggèrent que les fissures s'initient lorsque la contrainte due au retrait dépasse la résistance mécanique de la résine. Après le gel, la viscosité tend vers l'infini donc la résine est considérée dans le domaine solide.

Une analyse des gradients de temps de gel pour les composites moulés dans cette étude a été effectuée. Nous supposons que la résine passe au gel pour un degré de conversion égal à 0.25, une valeur raisonnable comparée à la valeur trouvée par Raymond [72]. Les résultats pour les composites 51x51 sont présentés au Tableau 3.10. Les résultats pour les composites moulés à 80°C sont présentés au Tableau 3.11. La Figure 3.31 présente la variation du degré de conversion atteint en surface lorsque la mi-épaisseur passe au gel en fonction de la température de moulage pour les composites 51x51. La Figure 3.32 présente une comparaison des temps de gel en surface et à la mi-épaisseur des composites 51x51. Les temps de gel en mode isotherme sont présentés à titre comparatif. La Figure 3.33 présente la variation du degré de conversion atteint en surface lorsque la mi-épaisseur passe au gel en fonction de l'épaisseur pour les composites moulés à 80°C. La Figure 3.34 présente une comparaison des temps de gel en surface et à la mi-épaisseur des composites moulés à 80°C en fonction de l'épaisseur.

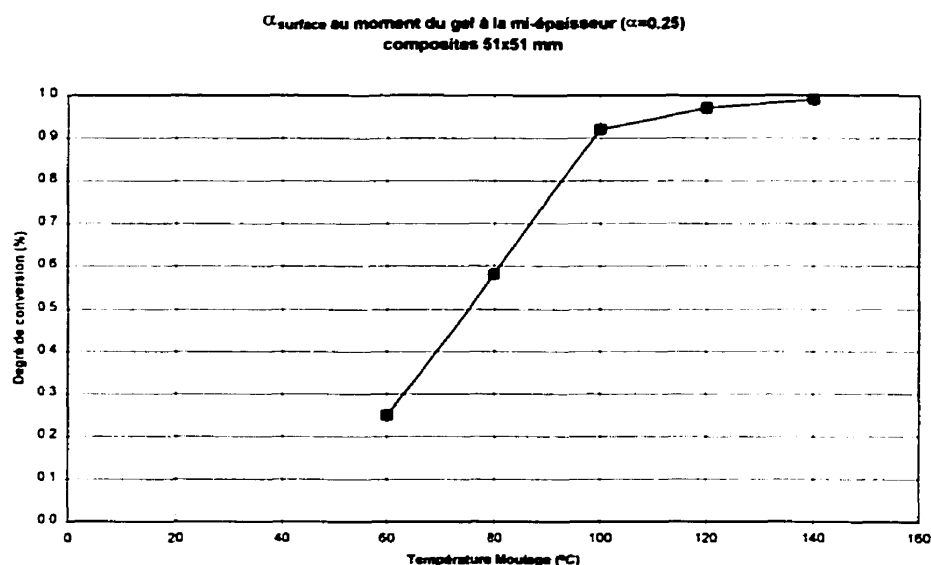
**Tableau 3.10**  $t_{gel}$  et degrés de conversion (composites 51x51)

Température de moulage (°C)	$t_{gel}$ surface (min.)	$t_{gel}$ centre (min.)	$t_{gel}$ isotherme (min.)	$\alpha_{surface}$ pour $\alpha_{centre}=0.25$
60	37.9	39.0	28.3	0.25
80	15.5	20.1	4.92	0.58
100	5.9	15.1	1.51	0.92
120	3.9	12.0	0.64	0.97
140	3.2	10.8	0.35	0.99

**Tableau 3.11**  $t_{gel}$  et degrés de conversion (composites moulés à 80°C)

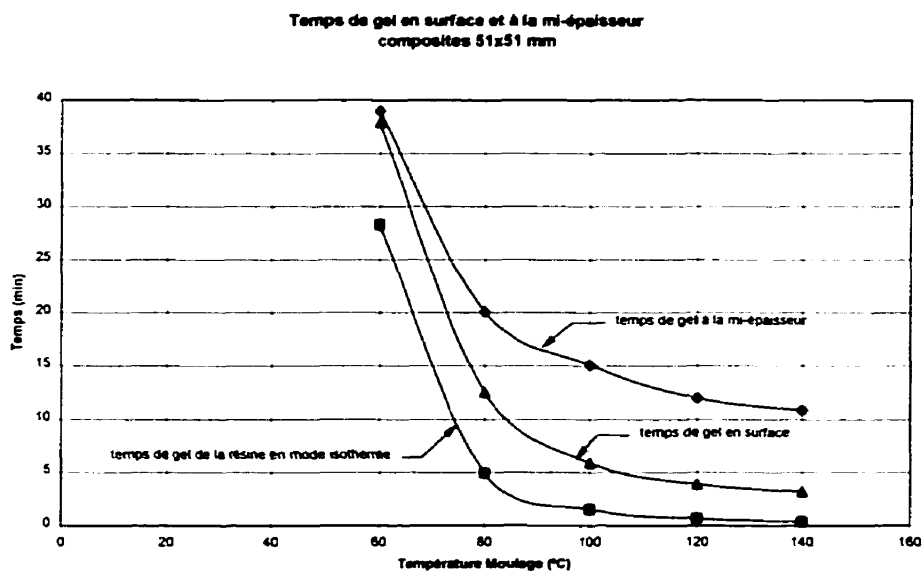
Dimension nominale (mm)	$t_{gel}$ surface (min.)	$t_{gel}$ centre (min.)	$\alpha_{surface}$ pour $\alpha_{centre} = 0.25$
25x25	10.9	10.2	0.21
38x38	11.9	14.9	0.39
51x51	12.5	20.1	0.59
63x63	13.6	29.6	0.69
76x76	13.8	34.1	0.71

Les résultats démontrent que les fissures commencent à apparaître au-delà du point de gel. Les Figures 3.31 et 3.33 démontrent que, plus la température de moulage augmente et plus l'épaisseur du composite augmente, plus le gradient de temps de gel est important.

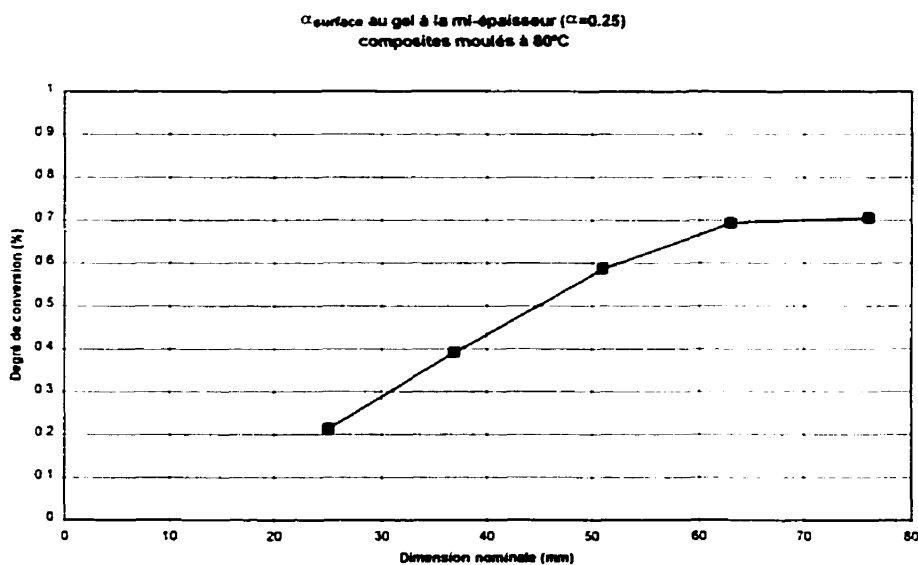
**Figure 3.31**  $\alpha_{surface}$  au moment du gel à la mi-épaisseur (composites 51x51)

Effectivement, la cuisson est de moins en moins uniforme. Par ailleurs, les gradient semblent plafonner. Dans le cas des composites moulés en fonction de la température de moulage (composites de 51x51), il est logique que le degré de conversion plafonne à 100%. Plus la température de moulage est élevée, plus la résine cuit

rapidement et plus elle peut atteindre une cuisson complète. L'écart de temps de gel entre la surface et le milieu semble devenir constant si l'on se fie aux résultats présentés à la Figure 3.32. À la température de moulage 60°C, le composite passe au gel uniformément à travers l'épaisseur. En effet, ce composite ne présentait pas de fissures.

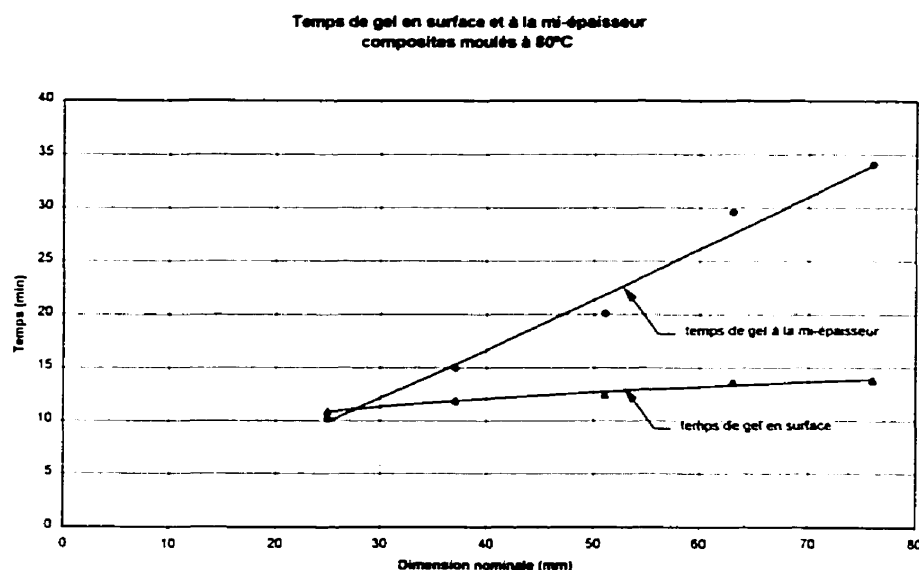


**Figure 3.32** Temps de gel en surface et à la mi-épaisseur (composites 51x51)



**Figure 3.33**  $\alpha_{\text{surface}}$  au gel à la mi-épaisseur (composites moulés à 80°C)

Par contre, dans le cas des composites moulés à 80°C, le degré de conversion en surface au moment du gel à la mi-épaisseur semble plafonner à 70%. Ceci est intéressant car on peut voir sur la Figure 3.34 que plus la dimension du composite augmente, plus le gradient de temps de gel augmente. Les composites 25x25 et 38x38 moulés à 80°C sont les seuls à ne pas avoir développé de fissures. Effectivement, la Figure 3.34 illustre que le gel pour était relativement uniforme à travers ces deux composites. Ces résultats démontrent que les gradients de temps de gel peuvent avoir un effet sur la formation des fissures.



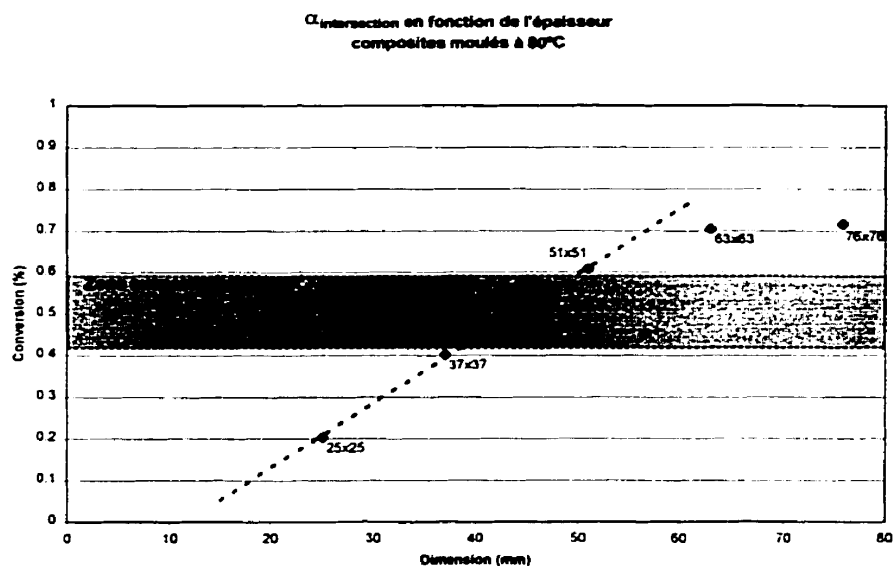
**Figure 3.34** Temps de gel en surface et à la mi-épaisseur (composites moulés à 80°C)

Les profils de conversion du composite peuvent être utilisés pour nous aider à définir une valeur indice aidant à cerner les mécanismes de fissuration des composites épais. Ce qui nous intéresse en particulier est le degré de conversion qui correspond au point de croisement des profils en surface et à la mi-épaisseur du composite. Ce point d'inversion des profils a été considéré par Michaud *et al.* [12] comme étant un paramètre important pour la formation des contraintes résiduelles. Le Tableau 3.12 présente les données pertinentes pour cette analyse.

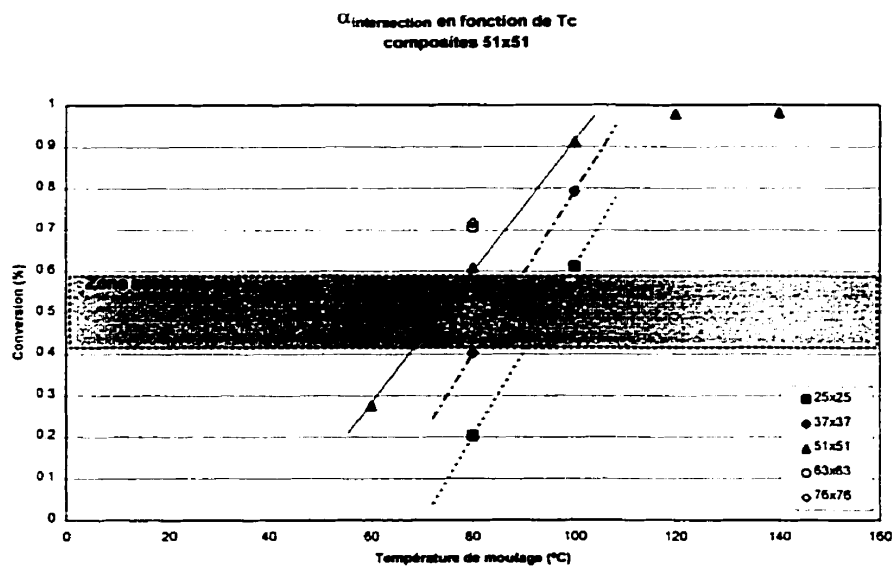
**Tableau 3.12** Degré de conversion à l'intersection des profils de conversion

Dimension (mm)	T <sub>c</sub> (°C)	Fissures	$\alpha_{int}$
25x25	80	Non	0.203
25x25	100	Oui	0.612
38x38	80	Non	0.402
38x38	100	Oui	0.792
51x51	60	Non	0.276
51x51	80	Oui	0.609
51x51	100	Oui	0.911
51x51	120	Oui	0.979
51x51	140	Oui	0.982
63x63	80	Oui	0.704
76x76	80	Oui	0.716

En fonction de ces résultats, on observe que tout les composites où  $\alpha_{int} \geq 0.609$  ont développé des fissures au milieu de la section, alors que pour  $\alpha_{int} \leq 0.402$  aucune fissure ne s'est développée. La Figure 3.35 présente les résultats du Tableau 3.12 pour les composites moulés à 80°C. On voit que la valeur de  $\alpha_{int}$  paraît suivre une tendance linéaire pour les composites de dimension inférieure à 51x51. La valeur de  $\alpha_{int}$  semble ensuite plafonner pour les composites 63x63 et 76x76. Ceci suggère que pour les épaisseurs supérieures à 63x63, la surface est complètement réticulée lorsque la mi-épaisseur atteint une cuisson complète. La zone ombragée définit les limites de conversion propices à la formation des fissures. Selon les résultats obtenus, cette zone se situe entre les conversions de 0.40 à 0.61. La Figure 3.36 présente les valeurs de  $\alpha_{int}$  en fonction de la température de moulage pour toutes les épaisseurs moulés. Des lignes droites ont été tracées pour relier les points pour composites de même dimension et non pour indiquer une relation linéaire (deux points sont insuffisants pour assumer l'existence d'une relation linéaire). On peut voir très clairement que la zone qui définit les limites de conversion propices à la formation des fissures s'applique aussi lorsqu'on considère les résultats en fonction de la température de moulage.



**Figure 3.35**  $\alpha_{\text{int}}$  en fonction de l'épaisseur (composites moulés à 80°C)



**Figure 3.36**  $\alpha_{\text{int}}$  en fonction de la température de moulage (composites 51x51)

Un aspect important observé lors du moulage des composites dans cette étude est celui des températures élevées de l'exotherme. Évidemment, plus l'épaisseur du composite et la température de moulage étaient faibles, plus les fissures sont réduites ou

même éliminées. Afin de déterminer si la dégradation de la matrice aurait pu jouer un rôle dans la création des fissures, la température de dégradation de la résine a été déterminée. L'analyse thermogravimétrique a servi pour déterminer la température de dégradation.

Deux essais de TGA ont été effectués. Les résultats des essais sont présentés au Tableau 3.13. D'après les résultats, la résine polyester 31-033-00 commence à se décomposer à une température de dégradation  $T_d$  moyenne de 270.5°C. Cette température correspond au point où la courbe de masse (%) diverge de l'horizontal. Les valeurs de  $T_{onset}$  et  $T_{final}$  démontrent que la dégradation de cette résine se fait rapidement. Les courbes de perte de masse (%) en fonction de la température sont données en annexe.

**Tableau 3.13** Résultats d'analyse de dégradation thermique par TGA.

Essai	Masse initiale Mg	$T_d$ °C	$T_{onset}$ °C	$T_{inflexion}$ °C	$T_{final}$ °C
1	15.133	286	404.26	424.93	439.69
2	14.516	255	403.28	425.07	439.97

Nous pouvons conclure que la dégradation de la résine n'est pas à la sources des fissures observées dans les composites épais fabriqués dans cette étude puisque la température maximale mesurée dans ces composites lors du moulage était 215°C.

### 3.2.2 Moulage des composites de constitution alternative

La première partie des moulages a considéré l'effet de l'épaisseur et de la température de moulage sur le comportement de la cuisson des composites épais pour une formulation de résine initiale (A04). La deuxième partie des moulages vise à remédier les problèmes associés à la cuisson différentielle en proposant les approches suivantes:

- 1- utiliser des charges dans la formulation. Des composites ont été préparés avec la formulation A04 contenant 15 phr (nominal) de poudre calcaire (*dolomitic limestone*).



- 2- utiliser une nouvelle formulation de résine. Un composite de 51x51 fabriqué avec la formulation B03 est moulé à 80 °C.
- 3- utiliser deux formulations de résine dans un composite. Cette approche consiste à utiliser une formulation au milieu du composite tandis qu'une deuxième formulation est employée en surface.

La première approche a pour but d'utiliser des charges pour réduire la quantité de résine dans le composite. La réduction de contenu de résine a comme effet de réduire la chaleur de réaction par unité masse du composite. Dans ce cas, on devrait s'attendre à une baisse du profil de température et de la température de l'exotherme.

Le moulage du composite de 51x51 mm préparé avec la formulation de résine B03 (sans charges) a pour but d'évaluer l'effet de changer la réactivité de la résine. La formulation B03 a été choisie car elle a démontré le profil de flux de chaleur le plus bas et le plus long de toutes les formulations, comme la partie 3.1.2.1 l'a montré. Par contre, elle n'incorpore qu'une faible quantité de Pulcat A (1.0phr) seul. Il se pourrait que l'effet d'utiliser le Pulcat A seul ait des conséquences négatives sur la cuisson du composite car ce catalyseur est de type primaire.

L'utilisation de plus d'une formulation dans un échantillon consiste à placer une formulation qui s'initie à basse température au milieu et une formulation qui s'initie à plus haute température en surface. La logique de cette approche veut que plus la section devient importante, plus le temps de chauffage de la mi-épaisseur est long. Le composite atteint la température d'initiation de cuisson en surface et la cuisson se complète avant même que la résine au milieu ne commence à réticuler. Ceci correspond à une cuisson différentielle extrême, qui est la cause principale de génération de fissure lors de la cuisson. Effectivement, le matériau en surface se solidifie en premier, puis lorsque le matériau au milieu cuit, le retrait qui accompagne la cuisson cause des contraintes en tension. Le but de cette approche vise donc à retarder la cuisson en surface pour permettre au matériau à la mi-épaisseur de se réchauffer et commencer sa cuisson.

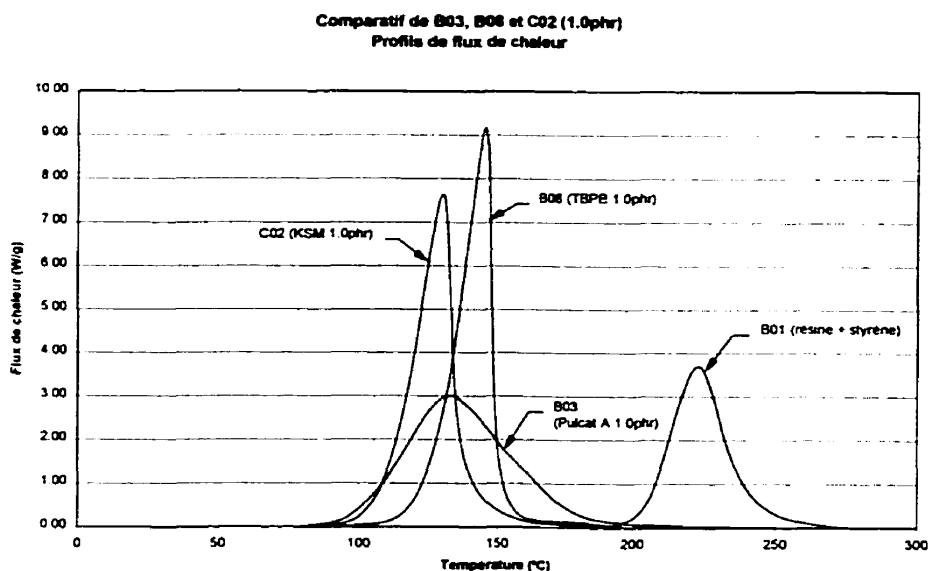
Les formulations de résine utilisant le Pulcat A et le TBPB ont été présentés à la partie 3.1.2. Au cours de ce projet, nous avons introduit un troisième catalyseur, le KSM. Ce catalyseur initie la réaction à une température intermédiaire entre le Pulcat A et le TBPB. Afin de déterminer l'effet de ce nouveau catalyseur sur la cuisson de la résine polyester 31-022-00 des essais de calorimétrie en mode dynamique à 20°C/minute ont été effectués. Le Tableau 3.14 présente les résultats de ces formulations.

**Tableau 3.14** Influence du KSM sur la cuisson de la résine

<b>Formulation</b>	<b><math>\Delta H_R</math> (J/g)</b>	<b><math>T_i</math> (°C)</b>	<b><math>T_p</math> (°C)</b>	<b><math>T_f</math> (°C)</b>	<b><math>dH/dt</math> max. (W/g)</b>
<b>Polyester 31-022</b>					
B01 (seul)	277.4	193	223	269	3.87
<b>KSM</b>					
C01 (0.5 phr)	413.4	94	133	185	6.75
C02 (1.0 phr)	413.8	89	130	184	7.65
C03 (2.0 phr)	421.3	87	123	185	8.63
<b>Pulcat A – KSM</b>					
C04 (0.25phr – 1.0phr)	412.3	84	127	180	5.08
C05 (0.5phr – 0.5phr)	406.3	85	131	186	4.09
C06 (1.0phr – 0.5phr)	408.1	81	127	205	3.49
<b>TBPB – KSM</b>					
C07 (0.25phr – 0.5phr)	411.7	95	134	186	7.59
<b>Pulcat A / TBPB / KSM</b>					
C08 (1.0/0.25/0.5phr)	407.6	82	128	180	3.71
<b>Moyenne</b>	<b>411.8</b>	(sans considérer la résine seule)			

Selon ces résultats, tout comme le Pulcat A et le TBPB, le KSM n'affecte pas la chaleur de réaction. La chaleur de réaction moyenne pour les formulations du Tableau 3.13 (sans considérer la résine seule) est 411.8 J/g, comparé à 412.3 J/g, la valeur moyenne de la chaleur de réaction des formulations présentés aux Tableau 3.1 et 3.2. Le KSM initie la réaction à une température légèrement plus élevée que le Pulcat A. Par contre, il est nettement plus réactif et complète la cuisson en moins de temps. Comparé au TBPB, le KSM produit un exotherme moins fort mais comparable. Une comparaison

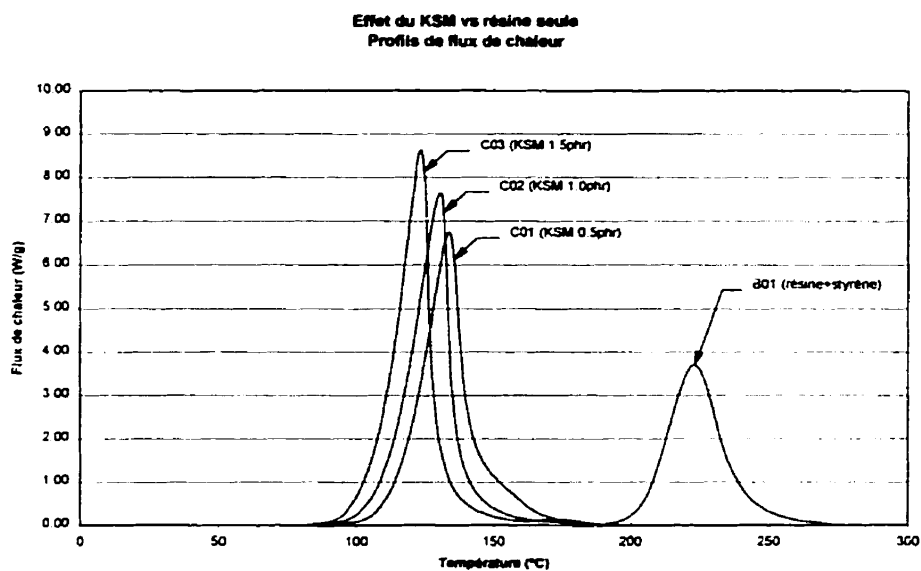
du Pulcat A à 1.0phr et du KSM à 1.0phr démontre qu'ils ont presque la même température d'initiation, respectivement 85°C et 89°C. Ceci se compare au TBPB à 1.0 phr qui a une température d'initiation de 97°C. La Figure 3.37 présente une comparaison des trois catalyseurs pour une la concentration de 1.0phr.



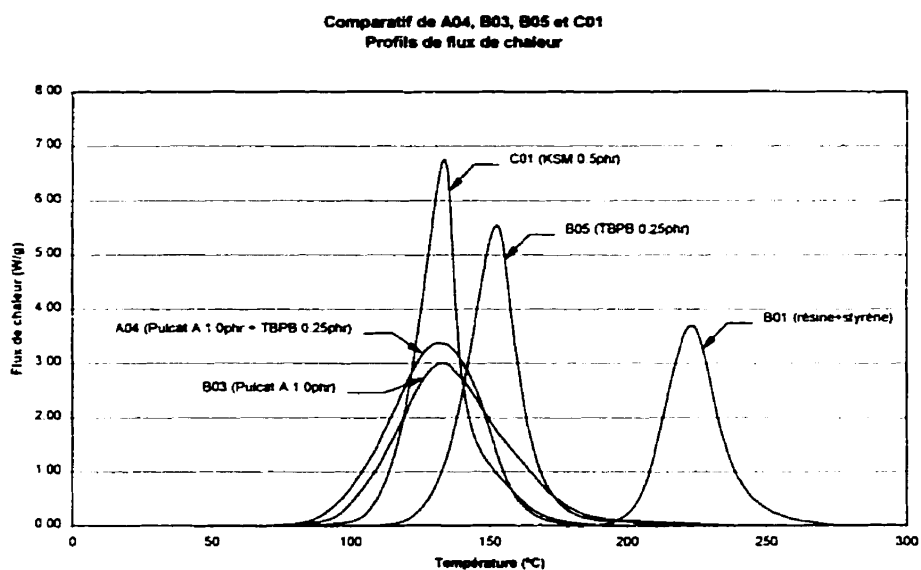
**Figure 3.37** Comparaison du KSM, Pulcat A et TBPB (1.0 phr)

Une augmentation de la concentration de KSM, lorsqu'utilisé seul, n'affecte pas beaucoup le flux de chaleur maximale, comme l'indique la Figure 3.38. Le flux augmente par 26% pour quatre fois plus de KSM (0.5phr à 2.0phr). Probablement l'aspect le plus marqué de l'augmentation de concentration de KSM est l'avancement du pic exothermique sur le profil de flux de chaleur. En passant de 0.5phr à 2.0phr, le pic s'est avancé de 133°C à 123°C.

Les combinaisons de formulations utilisées sont présentés dans le Tableau 3.15. La Figure 3.39 présente les profils de flux de chaleur pour les formulations A04, B03, B05 et C01 comparés à la résine seule. Ce sont ces formulations qui seront utilisées pour préparer les composites à formulations doubles.



**Figure 3.38** Profils de flux de chaleur pour le KSM à 0.5, 1.0 et 2.0 phr



**Figure 3.39** Comparaison des formulations A04, B03, B05 et C01

La première combinaison utilise la formulation B05 à l'extérieur et la formulation A04 à l'intérieur. Le B05 a été choisi car la réaction s'initie à plus haute température, autour de 116°C (Tableau 3.1) versus 83°C (Tableau 3.2) pour la formulation A04. Ceci

permettra d'augmenter la température à la mi-épaisseur avant que la résine en surface ne commence à réagir. De plus, la formulation B05 est beaucoup plus réactive que le A04. Lorsque le B03 commence à réagir, on s'attend à ce que le A04 soit déjà en réaction. De plus, la cuisson de la résine à la mi-épaisseur est accélérée artificiellement par la température de l'exotherme. Ainsi, la plus grande réactivité du B03 fera que la réaction sera plus rapide et pourra compenser pour le temps de retard d'initiation de réaction en surface.

**Tableau 3.15** Composites à double réactivité et composite avec formulation alterne

Dimension de l'échantillon	Formulation à l'extérieur	Formulation à l'intérieur
51x51 mm	B05	A04
51x51 mm	C01	B03

La deuxième combinaison de formulation tente de réduire l'écart de température d'initiation de réaction des formulations. Avec le C01, la réaction s'initie autour de 94°C et avec le B03, autour de 85°C. Par contre, le C01 est plus réactif que le B03, donc le temps de retard d'initiation de réaction est compensé.

### 3.2.2.1 Composites avec charges

Les composites ont été préparés avec un mélange de la formulation A04 avec un taux nominal de 15 phr de poudre calcaire. Lors du malaxage de la résine, la charge se mélangeait bien à la résine. Par contre, lors de l'imprégnation des renforts, on a constaté que la silice de quarts (particules de la taille du sable de plage) s'était déposée en surface des cordons de rovings. De plus, les cordons sortant du bain de résine devenaient de plus en plus couverts de ces granulats lorsque le niveau de résine était bas. Les composites préparés avec ce mélange apparaissaient secs au touché et on voyait souvent une séparation des couches. Il est recommandé de ne pas utiliser ces charges pour la

fabrication de composites par pultrusion car il y existe une possibilité de variations de taux de charges à travers le composite.

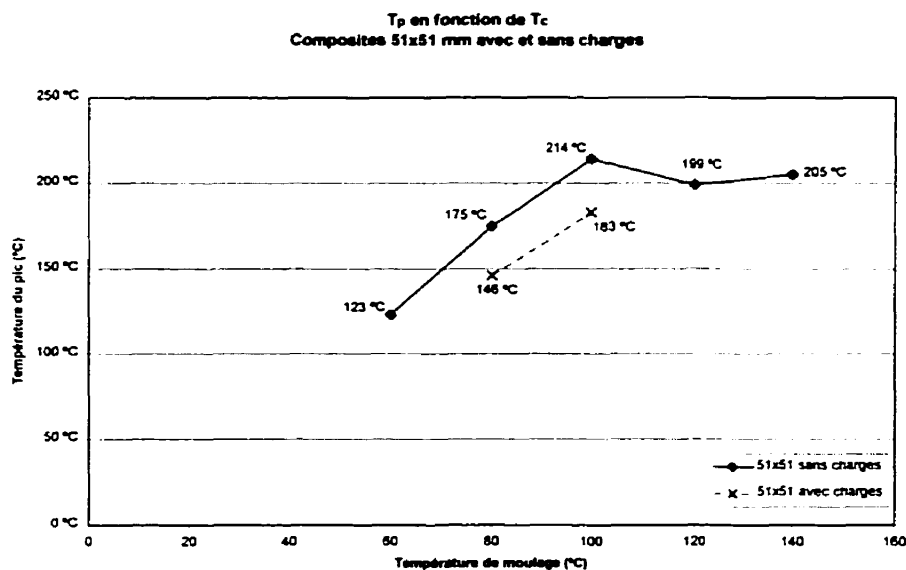
Le Tableau 3.16 présente les résultats du moulage de deux composites de 51x51 préparés avec la formulation A04 chargée. Le taux réel de charges a été déterminé par pyrolyse d'échantillons prélevés sur ces composites. Un composite de dimension 51x51 a un taux massique de renfort de verre de 69.0%. Les composites avec charges détiennent un taux massique de renforts et charges combinés de 73.9%. Ceci correspond à un taux de charges de 4.9%. Par rapport au taux de résine, les charges sont à une concentration de 18.8phr. Ce taux est légèrement supérieur à ce qui était prévu.

**Tableau 3.16** Résultats de moulage des composites 51x51 avec charges

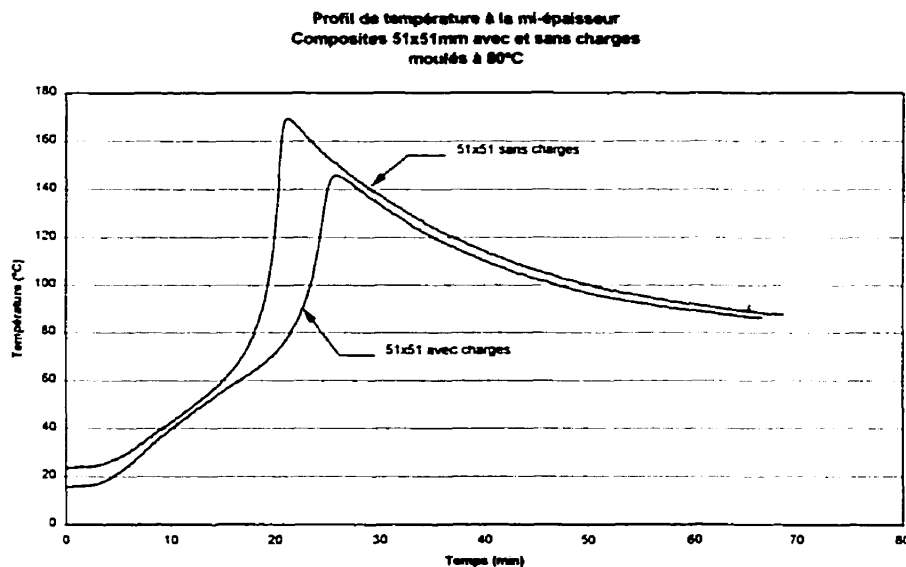
Dimension nominale	T <sub>c</sub> °C	T <sub>p</sub> °C	ΔT °C	t <sub>p</sub> Min.	α <sub>Tc</sub>	t <sub>Tc</sub> min.	α <sub>s,fin</sub>	α <sub>c,fin</sub>
51x51mm	80	145.9	65.9	25.45	0.28	13.00	0.88	0.98
51x51mm	100	182.8	82.8	17.98	0.66	10.93	0.89	1.00

La Figure 3.40 présente les résultats comparés aux résultats pour les composites de 51x51 sans charge. Nous constatons que la baisse de la température de l'exotherme est égale pour les deux températures de moulage. La Figure 3.41 présente à titre comparatif le profil de température mesuré au milieu de la section des composites de 51x51 avec et sans charges, moulés à 80°C. On voit en particulier que le profil de chauffe au moment de l'exotherme est moins rapide dans le cas du composite chargé. Ce phénomène découle de la réduction de la quantité de chaleur de réaction par unité de masse de composite. Un aspect très important du composite chargé moulé à 80°C est qu'il n'a pas développé de fissure. Ceci est donc une amélioration vis-à-vis le composite 51x51 sans charge moulé à 80°C, qui avait développé une fissure. En revanche, le composite chargé moulé à 100°C a développé une fissure importante au milieu de la section. Il est intéressant de remarquer que la valeur du degré de conversion au point d'inversion des profils de conversion en surface et à la mi-épaisseur du composite moulé à 80°C avec charges était 0.47. Le degré de conversion pour le composite moulé à 100°C

était 0.86. Ces valeurs sont comparables aux valeurs délimitant la zone de conversion présumée pour la formation des fissures pour les composites A04 sans charges.



**Figure 3.40** Comparaison des  $T_p$  pour composites 51x51 avec et sans charges



**Figure 3.41** Profils de température à la mi-épaisseur : composites 51x51 moulés à 80°C, avec et sans charges

Les charges sont donc utiles pour réduire le profil de température et la température de l'exotherme. En conséquence, la température de moulage a pu être augmentée de 20°C sans pour autant observer des fissures. Les charges ont une influence importante pour la réduction des fissures induites par la cuisson car en réduisant la quantité de résine dans le composite, ils diminuent le retrait associé à la polymérisation de la résine, cause principale pour la formation des fissures. L'utilisation des charges présente des bénéfices importants pour la fabrication des composites épais et méritent donc d'être étudiées d'avantage.

### 3.2.2.2 Composites à formulation de résine alternative

Le Tableau 3.17 présente les résultats d'analyse des profils de température des composites 51x51 avec les formulations A04 et B03, moulés à 80°C (les résultats pour la formulation A04 ont été initialement présentés au Tableau 3.7. Les profils de température à la mi-épaisseur des composites 51x51 avec les formulations A04 et B03 sont présentés à la Figure 3.42.

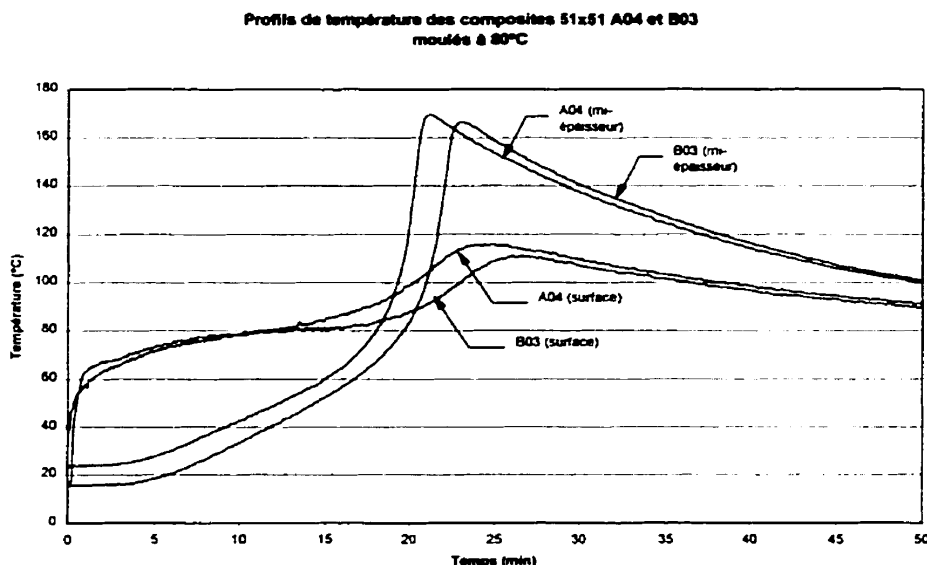
**Tableau 3.17** Résultats de moulage des composites 51x51 pour les formulations A04 et B03

Composite	$T_c$ °C	$T_p$ °C	$\Delta T$ °C	$t_p$ min.	$\alpha_{Tc}$	$t_{Tc}$ min.	$\alpha_{s,fin}$	$\alpha_{c,fin}$
A04 51x51	80	169.5	89.5	21.27	0.20	11.8	0.89	0.94
B03 51x51	80	166.5	86.5	22.95	0.22	12.4	0.89	0.97

En comparant les résultats du composite B03 et du composite A04, on constate qu'il y a très peu de différence entre ces deux composites. En réalité, la différence entre les deux formulations de résine est trop faible pour affecter le comportement en cuisson du composite. De plus, on a constaté que le composite B03 avait une température initiale à la mi-épaisseur de 16°C versus 24°C pour le composite A04. Cette différence de température explique pourquoi le composite A04 s'est réchauffé plus rapidement et que le temps pour atteindre le pic exothermique est plus court. La différence de température d'exotherme est trop petite pour déterminer si la formulation B03 offre un avantage par



rapport à la formulation A04. Par contre, il a été découvert que le composite B03 n'avait pas formé de fissures, comparativement au composite A04. Cependant, le composite B03 avait plusieurs vides au milieu de la section et la qualité de ce composite était donc assez pauvre.



**Figure 3.42** Profils de température en surface et à la mi-épaisseur (composites 51x51 A04 et B03)

Une étude des profils de conversion en surface et à la mi-épaisseur pour le composite B03 a démontré que le degré de conversion au point d'inversion des profils était de 0.60. Nous avons déterminé que la zone de degré de conversion au point d'inversion présumée pour la formation des fissures était entre 0.40 et 0.61. Cependant, ces valeurs de conversion correspondaient à la formulation A04. On ne peut donc comparer la valeur de conversion au point d'inversion des profils pour le composite B03 avec les valeurs des composites A04. Néanmoins, ces deux formulations sont très semblables, donc le résultat du composite B03 peut être considéré indicatif du mécanisme en jeux.

### 3.2.2.3 Composites à double formulation de résine

Les résultats de moulage des composites à double formulation sont présentés au Tableau 3.18. La valeur  $T_{\max}$  correspond à la température maximum mesurée dans le composite (ne correspond pas nécessairement à la température à la mi-épaisseur). Les composites A04/B05 ont été moulés en premier. Les profils de température de ces composites sont montrés aux Figures 3.43, 3.44 et 3.45, aux températures de moulage 80, 100 et 120°C, respectivement. Les profils de conversion correspondants sont présentés aux Figures 3.46, 3.47 et 3.48. Par la suite, les composites C01/B03 ont été moulés aux températures 80, 90 et 100°C. Les profils de température pour les composites C01/B03 sont montrés aux Figures 3.49, 3.50 et 3.51. Les profils de conversion sont montrés aux Figures 3.52, 3.53 et 3.54.

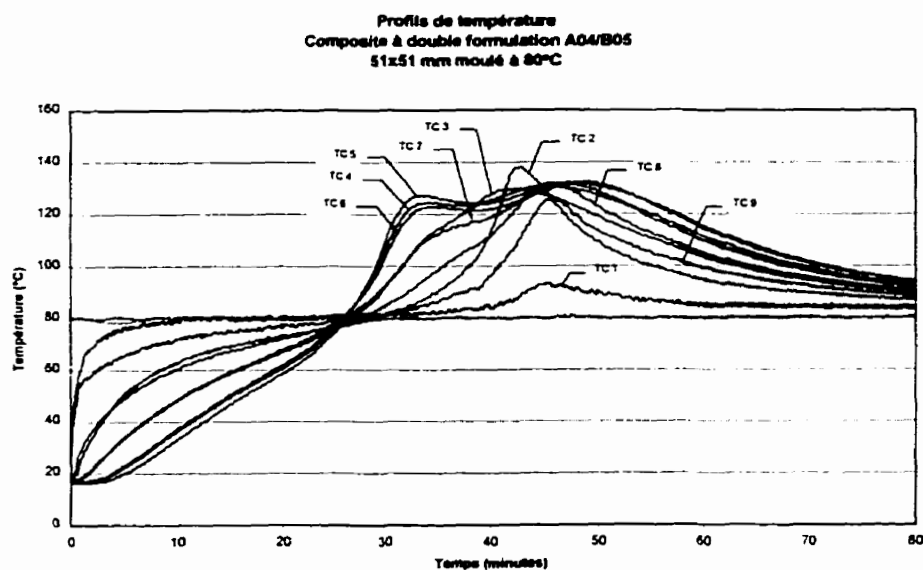
**Tableau 3.18** Résultats de moulage des composites à double formulation

Composite	$T_c$ °C	$T_p$ °C	$T_{\max}$ °C	$\Delta T$ °C	$t_p$ min.	$\alpha_{Tc}$	$t_{Tc}$ min.	$\alpha_{s,fin}$	$\alpha_{c,fin}$
A04/B05	80	127	138	47	33.6	0.00	27.5	0.94	0.90
A04/B05	100	161	181	61	22.1	0.26	17.2	0.95	0.94
A04/B05	120	193	193	73	22.1	0.96	17.9	0.97	0.98
B03/C01	80	168	168	88	28.6	0.12	19.7	0.94	0.93
B03/C01	90	198	198	108	19.5	0.17	12.4	0.90	1.00
B03/C01	100	194	194	94	17.5	0.43	11.1	0.96	0.95

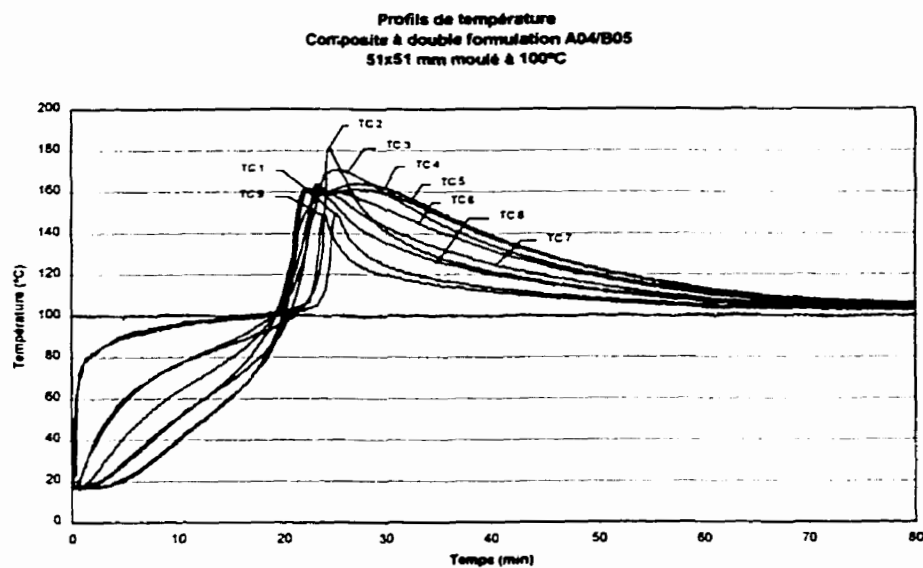
(La température de l'exotherme ( $T_p$ ) pour la mi-épaisseur est la température du premier pic sur le profil de température.)

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 3.43, le composite A04/B05 moulé à 80°C présente un changement important dans la séquence de la cuisson à travers l'épaisseur. On observe en particulier plusieurs pics sur le profil à la mi-épaisseur, et une température d'exotherme maximal pour le TC 2 (138°C), qui se situe au milieu de la couche de formulation B05. Le deuxième pic observé à la mi-épaisseur est dû à une infusion de chaleur provenant de la réaction de la couche B05 qui entoure la zone du milieu. Effectivement, la température d'initiation de réaction plus élevée de la

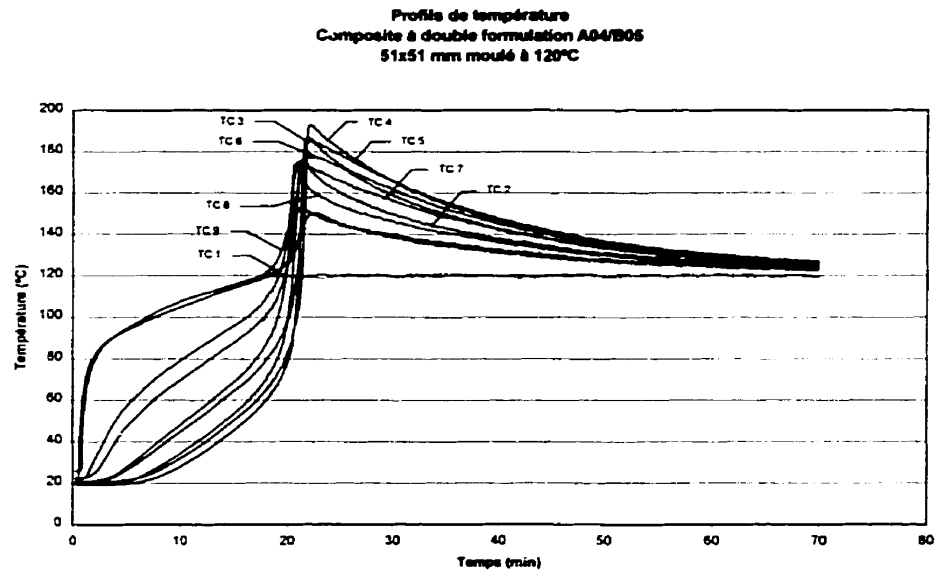
formulation B05 a retardé le début de la réaction en surface, ce qui a permis à la résine à la mi-épaisseur de réagir en premier.



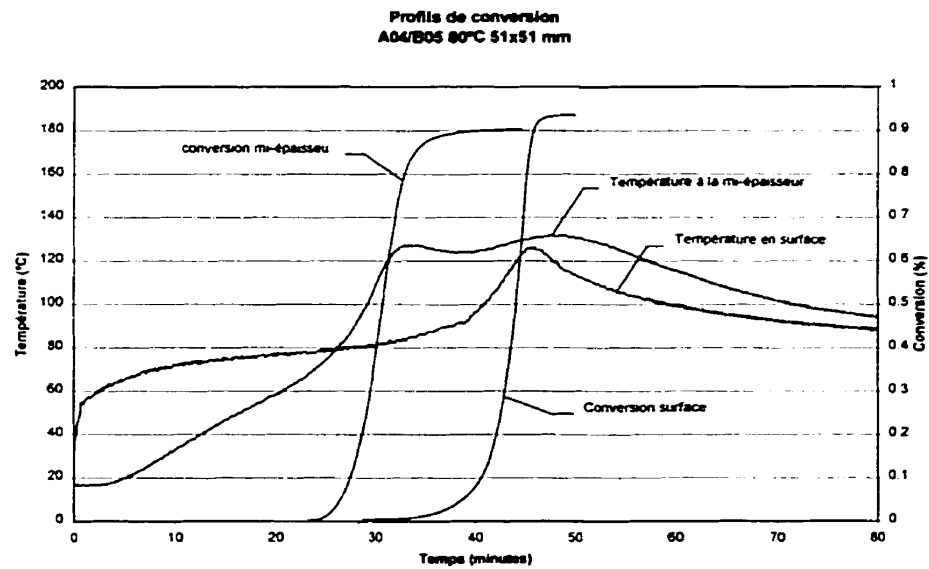
**Figure 3.43** Profils de température du composite A04/B05 moulé à 80°C



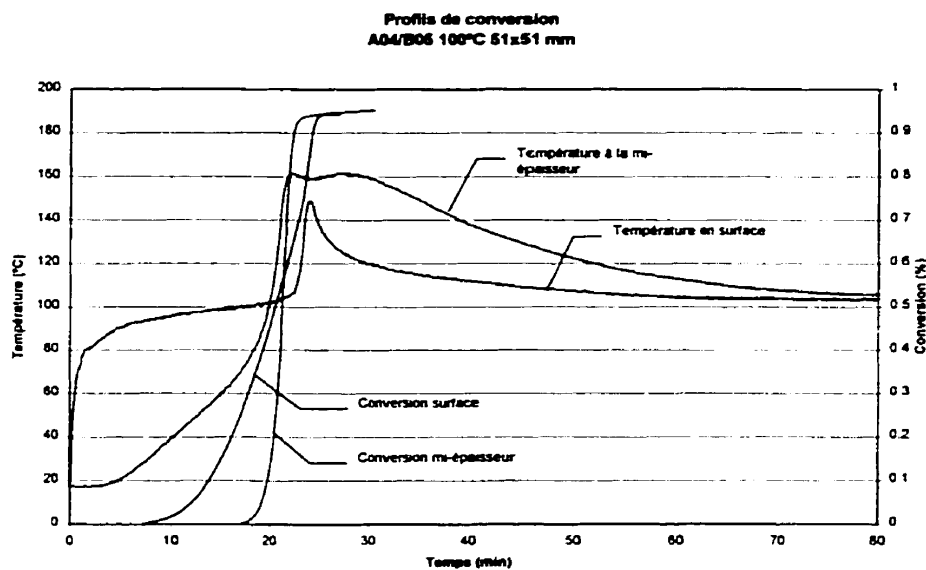
**Figure 3.44** Profils de température du composite A04/B05 moulé à 100°C



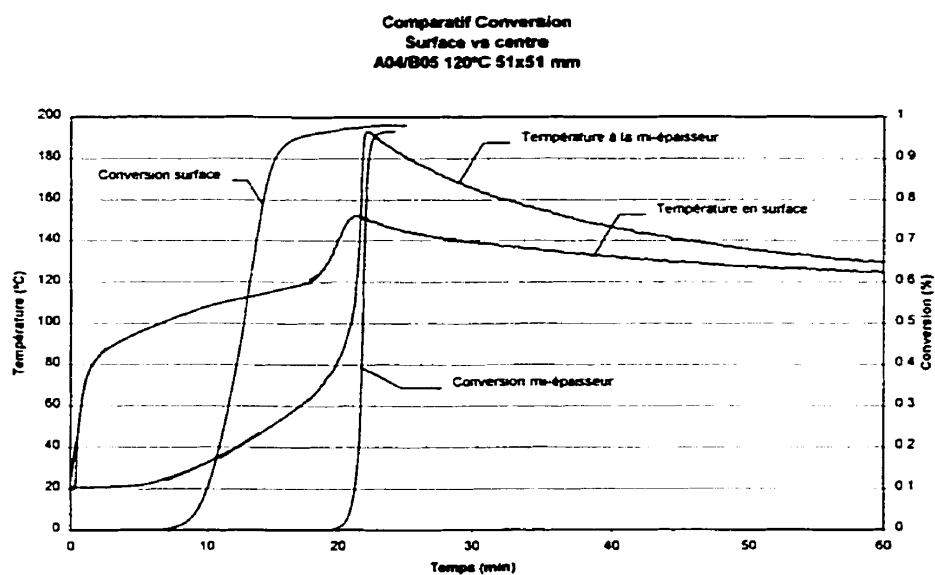
**Figure 3.45** Profils de température du composite A04/B05 moulé à 120°C



**Figure 3.46** Profils de conversion composite A04/B03 moulé à 80°C



**Figure 3.47** Profils de conversion composite A04/B03 moulé à 100°C



**Figure 3.48** Profils de conversion composite A04/B03 moulé à 120°C

Les profils de conversion pour le composite A04/B05 moulé à 80°C (Figure 3.46) démontrent que la mi-épaisseur a complètement réticulé au moment de l'exotherme à la

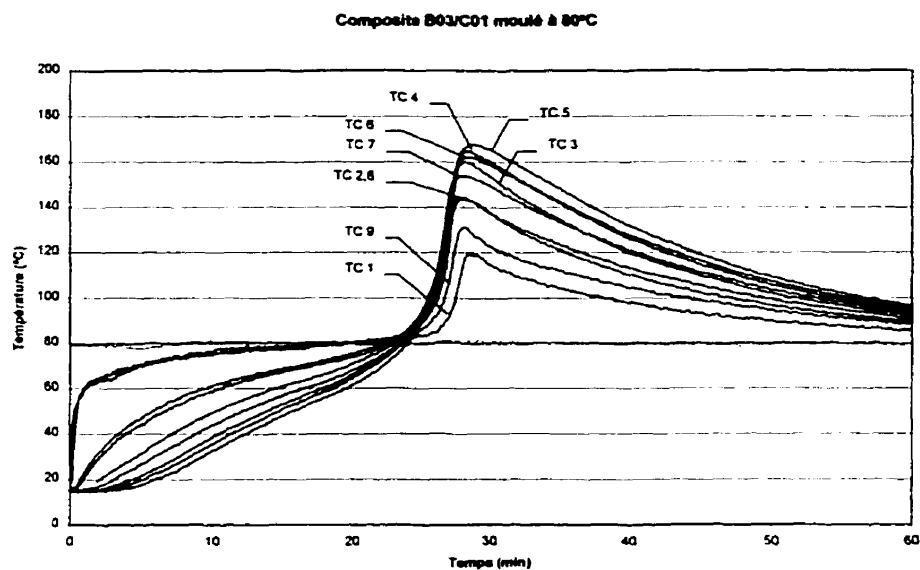
position du TC 2. Les gradients de degrés de conversion sont donc extrêmes à cette température de moulage. Nous avons donc effectivement inversé la direction de la cuisson.

En augmentant la température de moulage à 100°C (Figure 3.44), on remarque que les profils de température à travers le composite se rapprochent et la température augmente de façon générale. En effet, la température maximale (181°C) est mesurée pour le TC 2. La différence entre  $T_{\max}$  et  $T_c$  pour ce composite est de 81°C, comparé à 53°C pour le composite moulé à 80°C. On observe donc une plus grande intensité de l'exotherme. Les profils de conversion pour le composite A04/B05 moulé à 100°C se croisent à une conversion de 0.58, ce qui suggère que la cuisson s'est effectuée de manière plus uniforme à travers le composite.

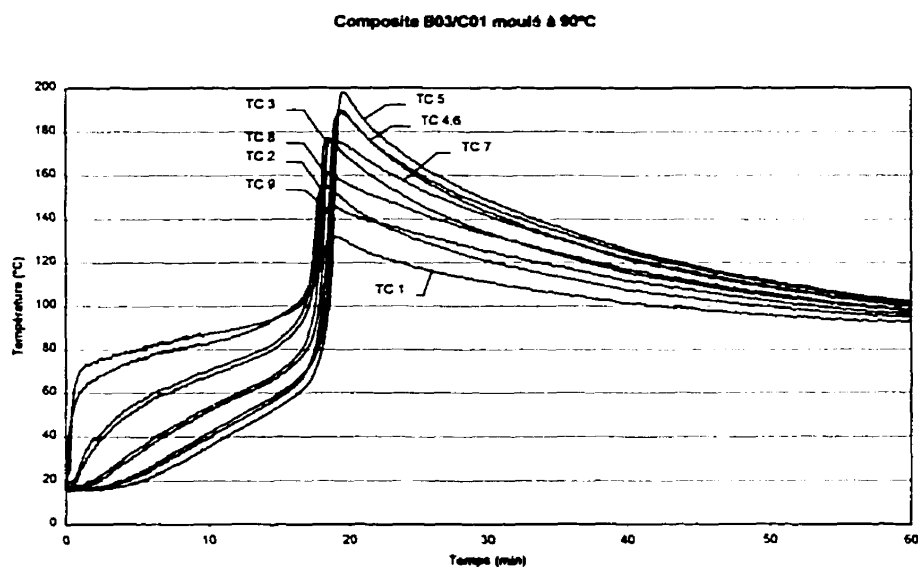
Le composite A04/B05 moulé à 120°C présente des profils de température très semblables aux composites A04. Par contre, encore une fois la température maximale est atteinte à un endroit autre que la mi-épaisseur. Dans ce cas,  $T_{\max}$  est de 193°C et a été mesuré par le TC 3, qui se situe à la frontière des zones A04 et B03. Ceci indique que l'effet de couplage de la chaleur de réaction provenant des deux formulations a été maximum à cet endroit. La Figure 3.48 montre que la surface polymérise complètement, bien avant que la réaction débute à la mi-épaisseur. D'ailleurs, on observe un pic exothermique en surface avant le pic exothermique à la mi-épaisseur. Ainsi, la cuisson pour le composite A04/B05 moulé à 120°C est complètement inversée de la cuisson du composite moulé à 80°C.

Le comportement de la cuisson des composites C01/B03 est substantiellement différent des composites A04/B05 et se rapproche plus des composites A04. Une comparaison des Figures 3.49, 3.50 et 3.51 nous indique que la différence entre les températures d'initiation de réaction des formulations C01 et B03 était suffisamment petite pour que la cuisson s'effectue de façon plus uniforme dans ces composites, comparativement aux composites A04/B05. On peut observer que les pics exothermiques en surface avancent par rapport aux pics exothermiques à la mi-épaisseur, alors que la

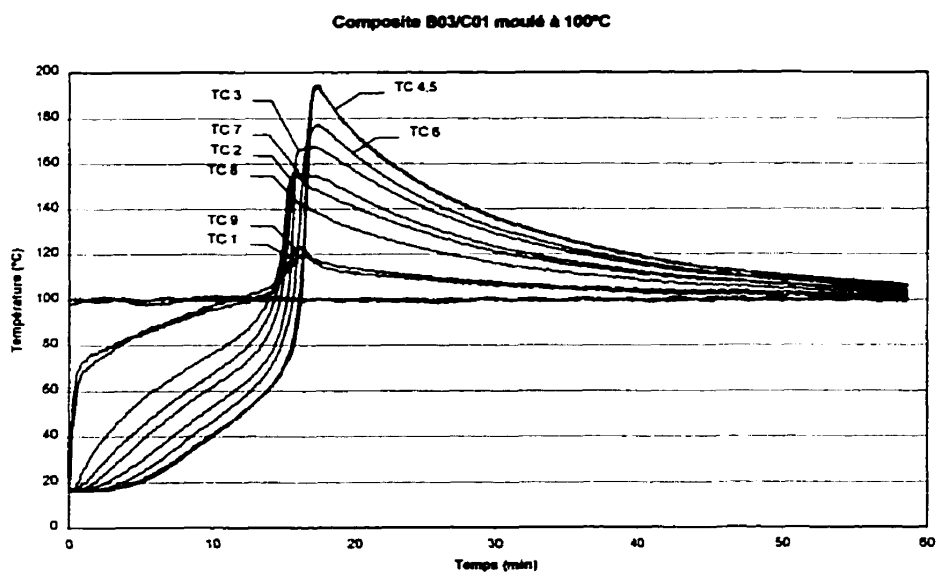
température de moulage est augmentée. De plus, la température maximale a été observée à la mi-épaisseur.



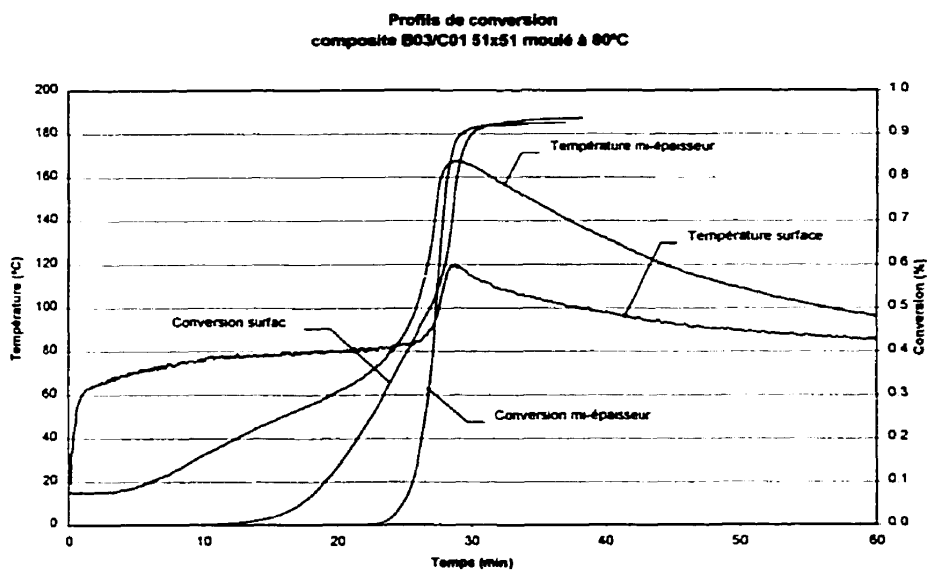
**Figure 3.49** Profils de température du composite B03/C01 moulé à 80°C



**Figure 3.50** Profils de température du composite B03/C01 moulé à 90°C

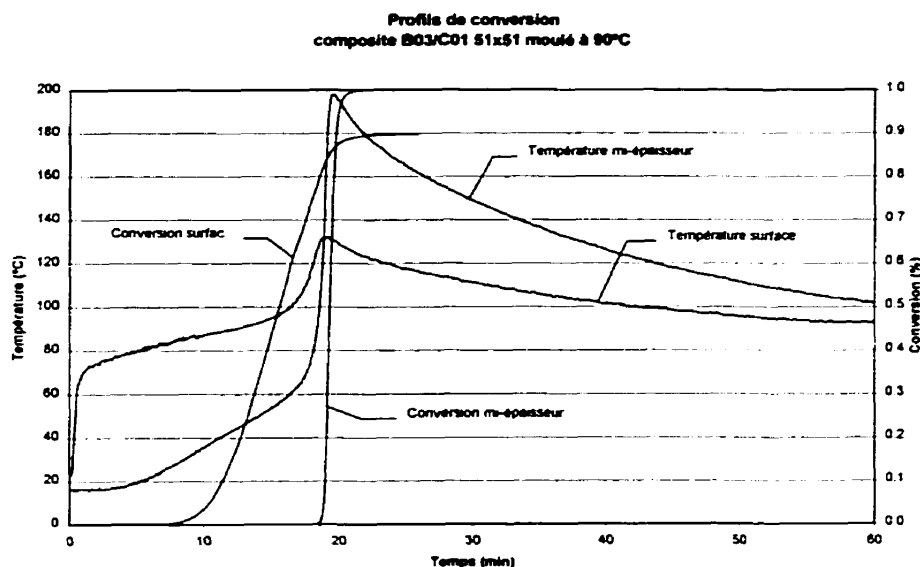


**Figure 3.51** Profils de température du composite B03/C01 moulé à 100°C

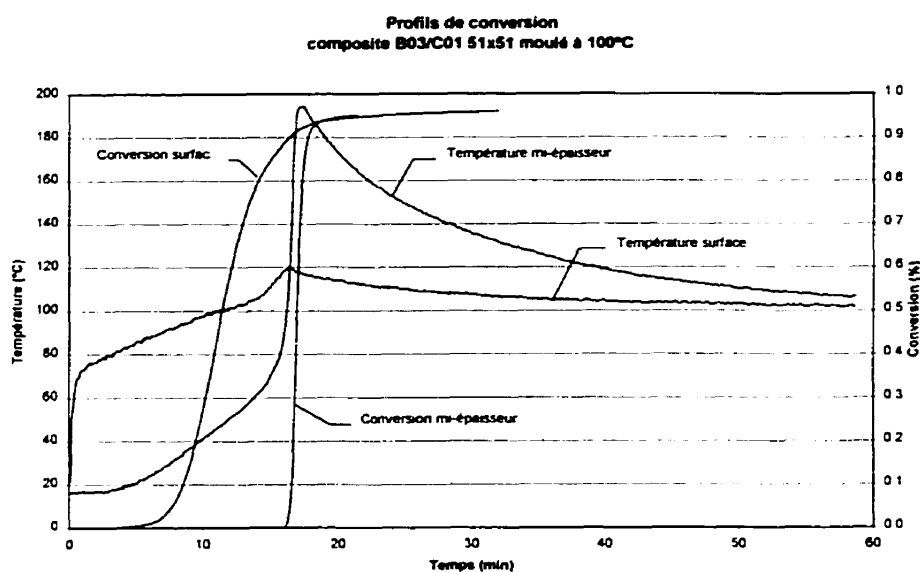


**Figure 3.52** Profils de conversion du composite B03/C01 moulé à 80°C





**Figure 3.53** Profils de conversion du composite B03/C01 moulé à 90°C



**Figure 3.54** Profils de conversion du composite B03/C01 moulé à 100°C

Lorsque les profils de température sont tracés en fonction de la position normalisée (Figures 3.55, 3.56 et 3.57) on constate que le composite C01/B03 moulé à 80°C présente une cuisson relativement uniforme à travers l'épaisseur.

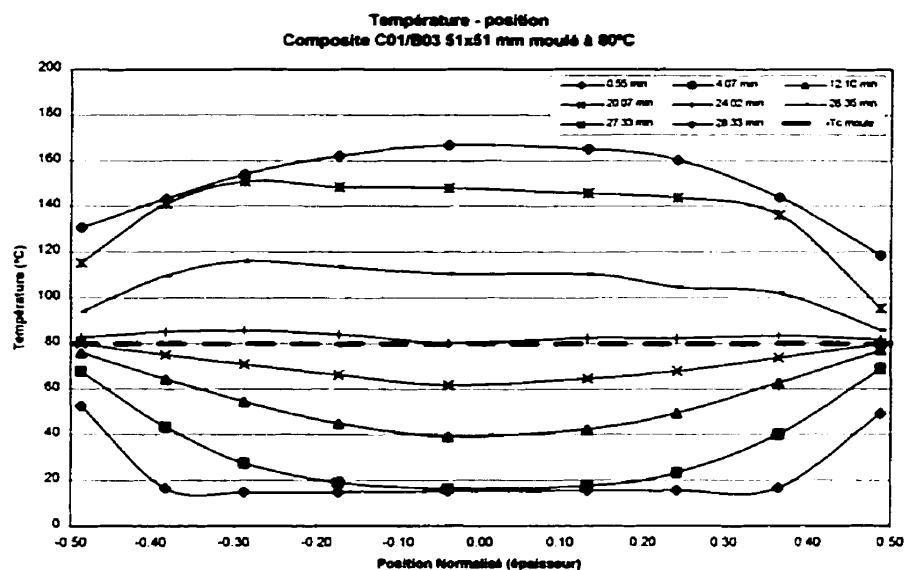


Figure 3.55 Température en fonction de la position (B03/C01 80°C)

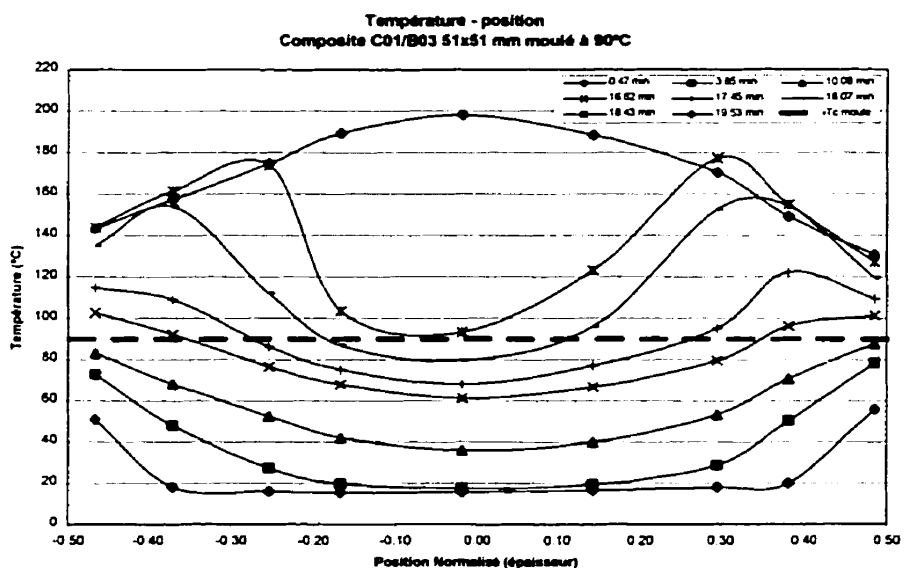
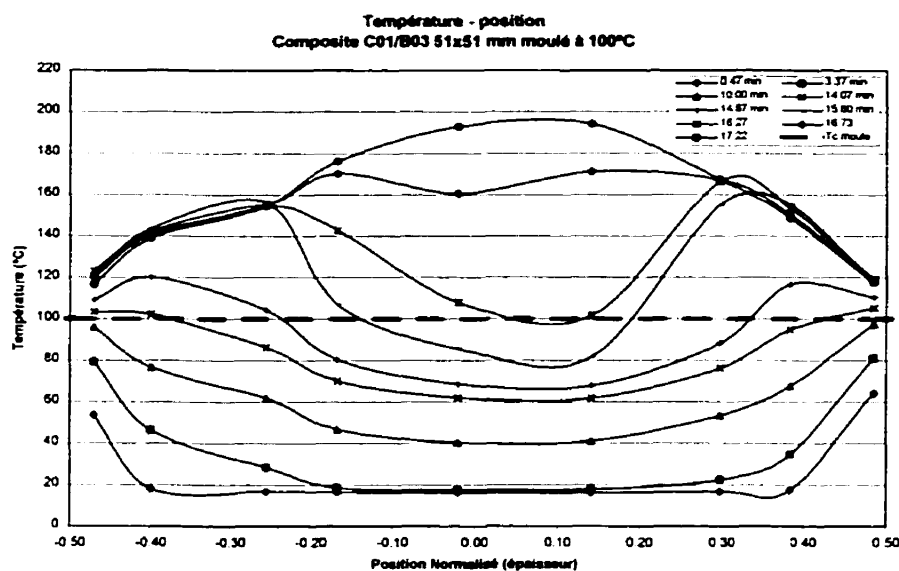


Figure 3.56 Température en fonction de la position (B03/C01 90°C)

Les profils de conversion, montrés aux Figures 3.52, 3.53 et 3.54, démontrent que ces gradients étaient relativement faibles, comparés à ceux des composites C01/B03

moulés à 90°C et 100°C. Les profils de conversion se croisent à  $\alpha=0.54$  pour le composite moulé à 80°C, alors que l'inversion se fait à  $\alpha=0.87$  et  $\alpha=0.93$  pour les composites moulés à 90 et 100°C respectivement. Le composite moulé à 90°C présentait la cuisson la moins uniforme des trois composites.



**Figure 3.57** Température en fonction de la position (B03/C01 100°C)

Suite au moulage des composites à double formulation de résine, chaque composite a été découpé pour effectuer une inspection de son état physique. Tous les composites, sauf le composite C01/B03 moulé à 80°C, avaient développé des fissures à des endroits et degrés divers. Le Tableau 3.19 présente les résultats de cette inspection. Les vues de section pour ces composites sont présentés en annexe.

Les fissures développées dans les composites A04/B05 moulés à 80 et 100°C concordent bien avec les résultats des analyses de degré de conversion. Effectivement, il a été démontré que ces deux composites avaient cuit au milieu en premier. Les fissures développées en surface confirme l'hypothèse de Bogetti et Gillespie [25] qui prédit des fissures en surface dans le cas d'une cuisson qui débute à la mi-épaisseur et se termine en surface si le retrait de polymérisation de la résine en surface était restreint par un noyau

solide au milieu du composite. Les fissures développées dans le composite A04/B05 moulé à 120°C indique que plusieurs mécanismes d'initiation et de propagation de fissure étaient en jeux.

**Tableau 3.19** Description de l'état physique des composites à formulation double

<b>Composite</b>	<b>Tc (°C)</b>	<b>Observations</b>
A04/B05	80	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fissures en surface originant en surface, orientées radialement vers le milieu de la section. De plus, des cavités alignées en forme d'arc de cercle sont présentes au milieu de la couche de formulation B05. Par contre, aucune fissure au milieu.</li> <li>- l'état de surface est extrêmement mauvais.</li> </ul>
A04/B05	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fissures orientées radialement, situées au milieu de la couche de formulation B05. En général, les fissures ne se rendent pas en surface.</li> <li>- la couche de formulation B05 présente une forte densité de petites bulles d'air. La zone de formulation A04 présente une qualité de fini extrêmement bonne.</li> <li>- l'état de surface est nettement supérieur au composite A04/B05 moulé à 80°C</li> </ul>
A04/B05	120	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fissures partout à travers la section, orientées radialement et s'intersectant au milieu de la section.</li> <li>- l'état de surface est moins bon que le A04/B05 moulé à 100°C</li> <li>- plusieurs petites bulles d'air près de la surface</li> </ul>
C01/B03	80	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pas de fissures. Par contre il y a deux petites cavités très courtes et minces probablement en raison d'une poche d'air emprisonnée dans le composite</li> <li>- quelques petites bulles d'air</li> <li>- qualité exceptionnelle comparé à tout les composites moulés dans cette étude</li> </ul>
C01/B03	90	<ul style="list-style-type: none"> <li>- multiples fissures, principalement au milieu, qui se propagent aux surfaces, orientées radialement.</li> <li>- mauvais état de surface</li> <li>- quelques petites bulles d'air</li> </ul>
C01/B03	100	<ul style="list-style-type: none"> <li>- une fissure horizontale très importante et très large (2mm) qui couvre la largeur du composite. Coupe essentiellement le composite en deux. Une fissure en surface.</li> <li>- état de surface très mauvais. Les cotés sont très courbés vers l'intérieur. (voir vue de la section)</li> </ul>

Les résultats du moulage des composites C01/B03 démontrent la difficulté des composites à double formulation. Le composite moulé à 80°C présente la meilleure qualité de fini de tous les composites moulés dans cette étude. Par contre, une augmentation de la température de moulage à 90°C a produit un composite avec des fissures très importantes et un mauvais état de surface. Augmenter la température de moulage à 100°C a produit un composite qui a cuit complètement en surface et a développé une fissure très importante à la mi-épaisseur. Le retrait associé à la réticulation de la résine dans la zone du milieu a induit des contraintes suffisamment élevées pour induire des courbures en surface. Il est donc clair que la progression de la cuisson à travers la section d'un composite épais est très importante et doit être bien contrôlée pour éviter le développement des fissures.

## CONCLUSION

Ce projet de recherche avait pour but d'étudier la cuisson des composites de grande épaisseur à matrices thermodurcissables et renforts unidirectionnels. La caractéristique principale de la cuisson des composites épais est la non-uniformité de la température lors du cycle de cuisson. Les gradients de température découlent de la mauvaise conductivité thermique de la matrice polymérique et de la chaleur de réaction importante des résines thermodurcissables. L'état différentiel de la température induit des gradients importants de degré de conversion à travers l'épaisseur du composite. La cuisson non-uniforme induit à son tour des variations volumétriques différentielles en raison du retrait de polymérisation de la résine. Le phénomène de solidification différentielle est la cause principale du développement de l'état des contraintes internes qui, à l'extrême, initient des fissures dans les composites épais.

L'étude de la cinétique de cuisson par calorimétrie différentielle nous a permis de suivre le processus de réticulation de la résine polyester utilisée selon les deux modes d'essais couramment utilisés : mode dynamique et mode isotherme. Les moulages des composites s'est effectuée en variant la température de moulage, l'épaisseur des composites, et la formulation de résine utilisée. Des composites préparés avec une formulation de résine initiale, de dimensions variant de 25x25mm à 76x76mm, ont été moulés à des températures de cuisson variant de 60°C à 140°C. Pour remédier aux problèmes rencontrés, des composites de constitutions différentes ont été fabriqués. Les trois approches employées ont utilisés respectivement : des charges, une formulation de résine différente et deux formulations de résine dans le même composite.

Les résultats de l'étude de la cinétique de cuisson de la résine nous ont démontrés que le choix des catalyseurs influence principalement la température d'initiation de réaction et l'intensité du flux de chaleur maximum, alors que la chaleur totale de réaction demeure relativement constante. Les résultats des moulage ont démontré que l'effet de la température de moulage et de l'épaisseur du composite ont une influence similaire : une

augmentation de la température ou de l'épaisseur entraîne une augmentation de la température de l'exotherme à la mi-épaisseur, aggrave les gradients de température, et augmente la non-uniformité de la cuisson à travers l'épaisseur. Une valeur indice de cette non-uniformité est le degré de conversion au point de croisement des profils de conversion en surface et à la mi-épaisseur du composite. Le développement des fissures dans les composites a été associé à ce paramètre quand il dépasse une valeur critique, située entre 0.40 et 0.60. Il est probable que l'effet combiné de la solidification et des variations volumétriques dues à la réticulation de la résine résultent dans la formation de contraintes internes supérieures à la résistance mécanique de la résine pour ces valeurs de conversion. Ce sujet mérite d'être étudié d'avantage car il définit les conditions physiques et chimiques à l'origine du mécanisme de formation de fissures.

Le phénomène de plafonnement de la température de l'exotherme à la mi-épaisseur présente un deuxième aspect intéressant. Le plafonnement a été observé pour les composites moulés en variant la température de moulage et pour les composites moulés en variant l'épaisseur. La température de plafonnement était autour de 205°C. Bien que la température de plafonnement n'a pas été vérifiée avec les équations théoriques présentées au chapitre 1, il est clair que ce sujet mérite également d'être étudié d'avantage. Afin d'effectuer cette vérification, les paramètres thermiques des renforts et de la résine devront être déterminés.

Des trois approches adoptées pour remédier au problème de la non-uniformité de la température, l'utilisation des charges et l'incorporation de deux formulations de résine dans le composite ont présentés les meilleurs résultats. L'utilisation des charges présente des potentiels importants pour la réduction de l'effet du retrait de réticulation et l'uniformisation de la température dans le composite. L'incorporation de deux formulations de résine ayant des réactivités et des températures d'initiation différentes illustre d'avantage la notion que les matériaux composites sont conçus par l'ingénieur. Ainsi, des formulations de résine de différentes réactivités peuvent être positionnées stratégiquement dans le composite pour aider à minimiser les problèmes de génération de

chaleur et de différence de temps de réactions afin d'uniformiser la progression de la température lors de la cuisson. Par contre, cette approche comporte une problématique qui complique d'avantage l'analyse du transfert de chaleur déjà très complexe dans les composites épais.

Grâce à cette étude, nous avons approfondi nos connaissances du comportement de la cuisson des composites épais. Bien que les résultats aient cerné les valeurs de la température de moulage et de l'épaisseur des composites, propices à la formation des fissures, il reste que nous ne savons toujours pas où et quand les fissures s'initient, ni la distribution et la progression des contraintes internes qui causent ces fissures. Il serait bénéfique de développer des techniques expérimentales qui pourraient mesurer ces contraintes lors de la cuisson, et détecter la formation des fissures. Cette information pourra, par la suite, être reliée aux profils de température et de degré de conversion du composite.



## RÉFÉRENCES

- [1] BOGETTI, T.A., GILLESPIE, J.W.JR. (1991). Two-Dimensional Cure Simulation of Thick Thermosetting Composites. Journal of Composite Materials, v25, 239-273.
- [2] White, S.R. (1993). Thick Polymer Composites Manufacturing. Proceedings of ICCM-9, v3, Spain, 622-629.
- [3] MALLICK, P.K., RAGHUPATHI, N. (1979). Effect of Cure Cycle on Mechanical Properties of Thick Section Fiber-Reinforced Poly/Thermoset Moldings. Polymer Engineering and Science, v19n11, 774-778.
- [4] STEVENSON, J.F. (1983-1984). Molding Simulations for Thermally Initiated Exothermic Reactions. Polymer Process Engineering, v1, 203-222.
- [5] KENNY, J.M., APICELLA, A., NICOLAIS, L. (1989). A Model for the Thermal and Chemorheological Behaviour of Thermosets. I: Processing of Epoxy-Based Composites. Polymer Engineering and Science, v29, 973-983.
- [6] YI, S., HILTON, H.H. (1998). Effects of Thermo-Mechanical Properties of Composites on Viscosity, Temperature and Degree of Cure in Thick Thermosetting Composite Laminates During Curing Process. Journal of Composite Materials, v32n7, 600-622.
- [7] KIM, J.S., LEE, D.G. (1997). Development of an Autoclave Cure Cycle with Cooling and Reheating Steps for Thick Thermoset Composite Laminates. Journal of Composite Materials, v31n22, 2264-2282.
- [8] TWARDOWSKI, T.E., LIN, S.E., GEIL, P.H. (1993). Curing in Thick Composite Laminates: Experiment and Simulation. Journal of Composite Materials, v27n3, 216-250.

- [9] TEPLINSKY, S., GUTMAN, E.M. (1996). Computer Simulation of Process Induced Stress and Strain Development During Cure of Thick-Section Thermosetting Composites. Computational Materials Science, v6n1, 71-76.
- [10] BAILEY, K.J., MCDOWELL, N.L., MAHFUZ, H., BOGETTI, T., HUANG, X., GILLESPIE, J.W.JR. (1999). Cure Behavior of Thick-Section Thermoset Composites.
- [11] HAMADA, H., FUTAMATA, K., NAITO, H. (1997). Analysis of Cure Behavior of SMC During Compression Molding. Proceedings of the Annual International Conference, ANTEC 97, 774-781.
- [12] MICHAUD, D.J., BERIS, A.N., DHURJATI, P.S. (1998). Curing Behavior of Thick-Sectioned RTM Composites. Journal of Composite Materials, v32n14, 1273-1296.
- [13] TRIVISANO, A., MAFFEZZOLI, A., KENNY, J.M., NICOLAIS, L. (1990). Mathematical Modeling of the Pultrusion of Epoxy Based Composites. Advances in Polymer Technology, v10n4, 251-264.
- [14] KIM, T.W., JUN, E.J., LEE, W.I. (1989). Compaction Behavior of Thick Composite Laminates During Cure. 34th International SAMPE Symposium, 15-19.
- [15] YOUNG, W-B. (1995). Compacting Pressure and Cure Cycle for Processing of Thick Composite Laminates. Composites Science and Technology, v54, 299-306.
- [16] AYLWARD, L., DOUGLAS, C., ROYLANCE, D. (1985). A Transient Finite Element Model for Pultrusion Processing. Polymer Engineering and Science, v3n3, 247-261.

- [17] HJELLMING, L.N., WALKER, J.S. (1989). Thermal Curing Cycles for Composite Cylinders with Thick Walls and Thermoset Resins. Journal of Composite Materials, v23, October, 1048-1064.
- [18] OLOFSSON, K. (1995). Temperature Predictions in Thick Composite Laminates at Low Cure Temperatures. Proceedings of ICCM-10, v3, 133-140.
- [19] WHITE, S.R., HAHN, H.T. (1993). Cure Cycle Optimization for the Reduction of Processing-induced Residual Stresses in Composite Materials. Journal of Composite Materials, v27n14, 1352-1378.
- [20] MARTINEZ, G.M. (1991). Fast Cures for Thick Laminated Organic Matrix Composites. Chemical Engineering Science, v46n2, 439-450.
- [21] CHANG, M-H., CHEN, C-L., YOUNG, W-B. (1996). Optimal Design of the Cure Cycle for Consolidation of Thick Composite Laminates. Polymer Composites, v17n5, 743-750.
- [22] BUCK, H.J., BLAKENSHIP, L.T., BRYAN, P.C. (1989). An Optimal Curing Approach for Pultruded Vinyl Ester Parts. 44th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 4-C.
- [23] MIJOVIC, J., WIJAYA, J. (1989). Effects of Graphite Fiber and Epoxy Matrix Physical Properties on their Temperature Profile Inside their Composite During Cure. SAMPE Journal, v25n2, 35-39.
- [24] WALSH, S.M. (1989). Curing Thick Laminates Using Internal Heat Sources. 34th International SAMPE Symposium, 20-31.
- [25] BOGETTI, T.A., GILLESPIE, J.W.JR. (1992). Process-Induced Stress and Deformation in Thick-Section Thermoset Composite Laminates. Journal of Composite Materials, v25n5, 626-660.

- [26] BOGETTI, T.A., GILLESPIE, J.W.JR. (1990). Residual Stress and Deformation in Thick Laminate Composites Undergoing Chemical Hardening and Shrinkage. 45th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 19-A.
- [27] BOGETTI, T.A., GILLESPIE, J.W.JR., MCCULLOUGH, R.L. (1994). Influence of Processing on the Development of Residual Stresses in Thick Section Thermoset Composites. International Journal of Materials and Product Technology, v9n1-3, 170-182.
- [28] SUN, E.M., DAVIS, B.A., OSSWALD, T.A. (1995). Modeling and Simulation of Thick Compression Molded Parts. 50th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 15-B.
- [29] WHITE, S., KIM, Y.K. (1996). Processing-Induced Residual Stress Analysis of Thick Composite Laminates. Advanced Materials: Development, Characterization Processing and Mechanical Behaviour, ASME, v74, 69-70.
- [30] WISNOM, M.R., STRINGER, L.G., HAYMAN, R.J., HINTON, M.T. (1999). Curing Stresses in Thick Polymer Composite Components, Part I: Analysis. Proceedings of ICCM-12, Paris, July.
- [31] STRINGER, L.G., HAYMAN, R.J., HINTON, M.J., BADCOCK, R.A., WISNOM, M.R. (1999). Curing Stresses in Thick Polymer Composite Components, Part II: Management of Residual Stresses. Proceedings of ICCM-12, Paris, July.
- [32] WHITE, S.R., HAHN, H.T. (1992). Process Modeling of Composite Materials: Residual Stress Development During Cure. Part I: Model Formulation. Journal of Composite Materials, v26n16, 2402-2422.

- [33] HAHN, H.T., POGANO, N.J. (1975). Curing Stress in Composite Laminates. Journal of Composite Materials, v9n4, 91-106.
- [34] HAHN, H.T. (1976). Residual Stress in Polymer Matrix Composite Laminates. Journal of Composite Materials, v10, 266-278.
- [35] KIM, C., HAHN, H.T. (1989). Residual Stress Development During Processing of Graphite/Epoxy Composites. Composites Science and Technology, v36n18, 121-132.
- [36] MALICK, P.K. (1993). Fiber Reinforced Composites. New York, Marcel Dekker, Inc., 2nd ed. rev. and expanded, pp 566.
- [37] WHITE, S.R., HAHN, H.T. (1992). Process Modeling of Composite Materials: Residual Stress Development During Cure. Part II: Experimental Validation. Journal of Composite Materials, v26n16, 2423-2453.
- [38] MANSON, J.-A., SEFERIS, J.C. (1987). Internal Stress Determination by Process Simulated Laminates. Proceedings of the Annual International Conference, ANTEC 87, 1446-1449.
- [39] CORDEN, T.J., JONES, I.A., JONES, D.T., MIDDLETON, V. (1998). The Mechanisms of Interlaminar Cracking in Thick Resin Transfer Moulded Composite Cylinders. Composites. Part A, v29A, 455-464.
- [40] HOWALD, MEYER, U.S. Patent # 2,571,717 : Shaft for Fishing Rods. U.S. Patent Official Gazette, Oct. 16, 1951.
- [41] ATARSIA, A. (1997). Optimisation des paramètres de mise en oeuvre dans une filière de pultrusion. Rapport de synthèse, École Polytechnique de Montréal.
- [42] BATCH, G.L., MACOSKO, C.W. (1993). Heat Transfer and Cure in Pultrusion : Model and Experimental Verification. AIChE Journal, v39n7, 1228-1241.

- [43] KIM, Y.R., MCCARTHY, S.P., FANUCCI, J.P. (1991). Study of Resin Flow During Injection-Pultrusion Process. Proceedings of the Annual International Conference, ANTEC 91, 1966-1969.
- [44] CLAPPER, M. (1992). Class A Substrate Finish of Pultruded Components: Market Relevancy, Past, Present and Future. 47th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 5-B.
- [45] B.T. (1997 April). Pultrusion, une technique encore à découvrir. Plastiques modernes et élastomères, 58-62.
- [46] BARRETT, G., JOHNSON, S. (1992 July). Perspectives on World Pultrusion Markets. Reinforced Plastics, 20-24.
- [47] BROOKS, N. (1992 June). GDP Promoting Pultrusion in Europe. Reinforced Plastics, 52-54.
- [48] BUSEYNE, V. (1992 July). Critical Factors for Success in the Pultrusion Industry. Reinforced Plastics, 26-29.
- [49] BROOKS, N. (1996 May). Fibreforce Declares War on Metal. Reinforced Plastics, 34-37.
- [50] BROOKS, N. (1996 May). Secrecy is Key to Top Glass Success, Reinforced Plastics, 38-43.
- [51] WEAVER, A. (1996 May). Omega Develops Pultrusion for All Markets. Reinforced Plastics, 44-46.
- [52] WEAVER, A. (1996 May). MMFG Continues to Lead in Pultrusion. Reinforced Plastics, 22-29.
- [53] WEAVER, A. (1996 May). Creating New Opportunities for Pultrusion. Reinforced Plastics, 30-33.

- [54] GABRIELE, M.C. (1995 March). Pultrusion's Promise. *Plastics Technology*, 36-40.
- [55] HUNTER, G.A. (1988). Pultruding Epoxy Resin. 43rd Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 6-C.
- [56] SUMERAK, J.E. (1985). Understanding Pultrusion Process Variables. Modern Plastics, 58-63.
- [57] SUMERAK, J.E., MARTIN, J.D. (1987). Pultrusion. Engineered Materials Handbook, Volume 1, Composites, ASM International, 533-543.
- [58] CHACHAD, Y.R., ROUX, J.A., VAUGHAN, J.G., LACKEY, E., HASSOUNEH, A. (1993). Temperature and Degree of Cure Modeling for the Pultrusion of Graphite Composites. 48th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 21-C.
- [59] METHVEN, J.M., GAFFARIYAN, S.R. (19--). Microwave Assisted Pultrusion. 11/1-11/8.
- [60] HACKETT, R.M., ZHU, S-Z. (1992). Two-Dimensional Finite Element Model of the Pultrusion Process. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v11, 1322-1351.
- [61] MA, C-C.M., LEE, K-Y., LEE, Y-D., HWANG, J-S. (1986 Sept/Oct.). The Correlation of Processing Variables for Optimizing the Pultrusion Process. SAMPE Journal, 42-48.
- [62] BATCH, G.L. (1990). Analysis and Optimization of Heater Placement in a Pultrusion Die. 45th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 7-C.

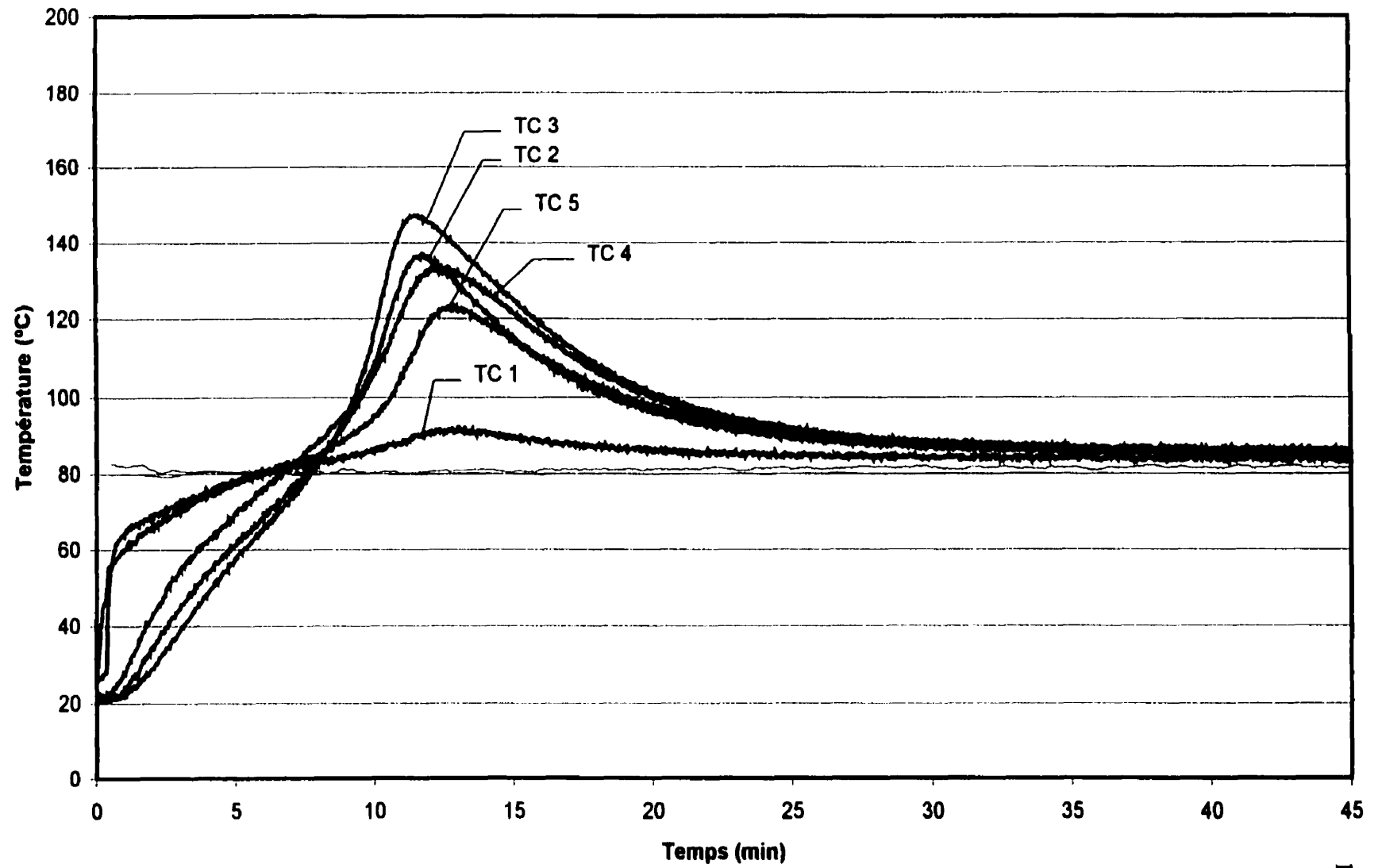
- [63] GORTHALA, R., ROUX, J.A., VAUGHAN, J.G. (1991). Impact of Pultrusion Pull Speed on Temperature and Degree of Cure Profiles Within a Composite Materials. 46nd Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 13-D.
- [64] ATARSIA, A., BOUKHILI, R. (1999). Effect of Pulling Speed on the Sizes of the Liquid, Gel and Solid Zones During Thermoset Pultrusion. Proceedings of the Annual International Conference. ANTEC 99, 956-960.
- [65] WU, H.-T., JOSEPH, B. (1990). Model Based and Knowledge Based Control of Pultrusion Processes. SAMPE Journal, v26n6, 59-70.
- [66] GORTHALA, R., ROUX, J.A., VAUGHAN, J.G. (1994). Resin Flow, Cure and Heat Transfer Analysis for Pultrusion Process. Journal of Composite Materials, v28n6, 486-506.
- [67] CHACHAD, Y.R., ROUX, J.A., VAUGHAN, J.G. (1996). Effects of Pull Speed on Die Wall Temperatures for Flat Composites of Various Sizes. Journal of Reinforced Plastics and Composites, v15, 718-739.
- [68] GIORDANO, M., NICOLAIS, L. (1997). Resin Flow in Pultrusion Process, Polymer Composites, v18n6, 681-686.
- [69] LEE, D-S., CHANG, D.H. (1987). Effect of the Chemical Structure of Low-Profile Additives on the Curing Behavior and Chemorheology of Unsaturated Polyester Resin. Polymer Engineering and Science, v27, 964-975.
- [70] BOGNER, B.R. (1990). Isopolyester Pultrusion Resin Study. 45th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 3-C.



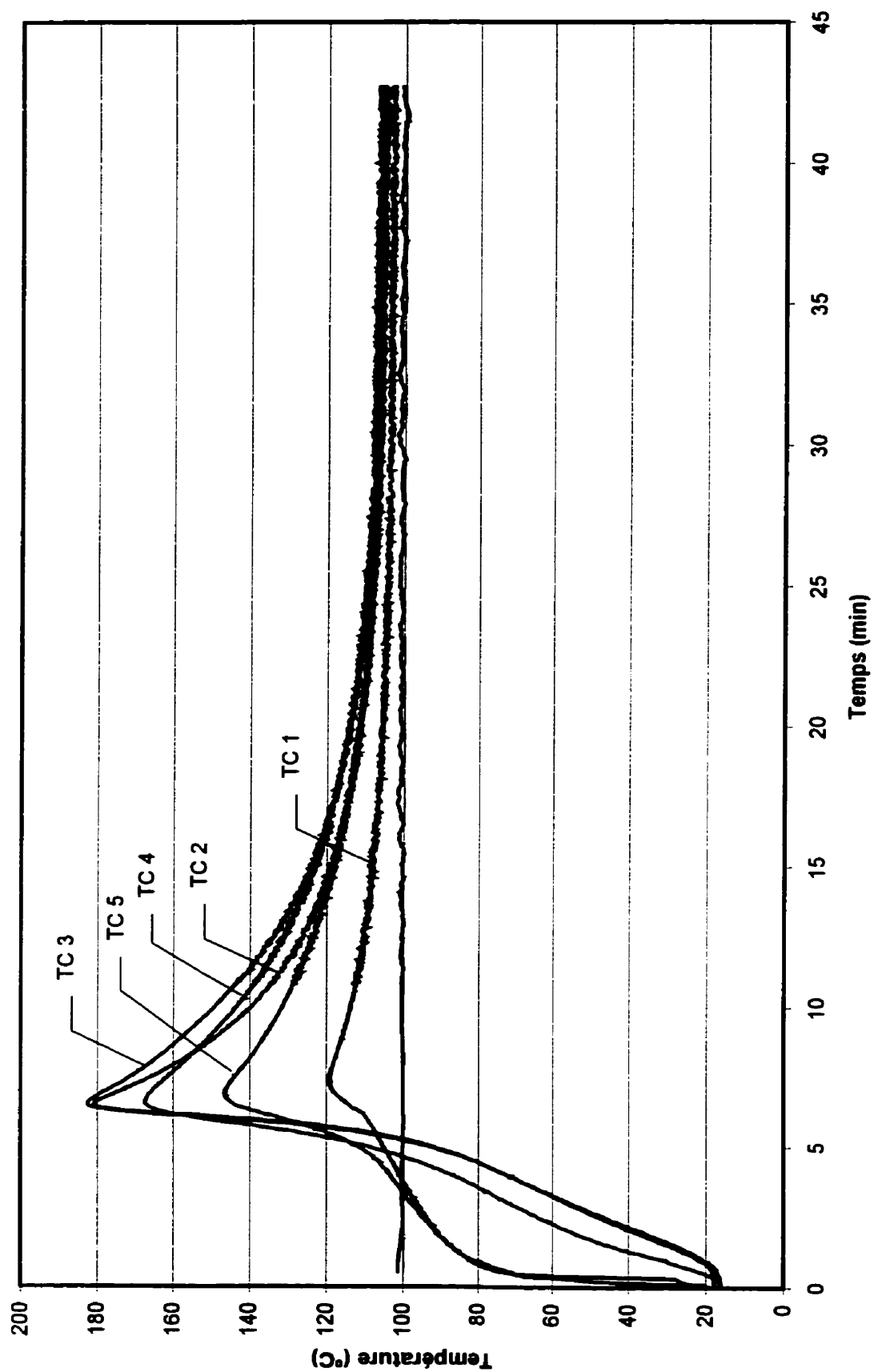
- [71] WERNER, R.I., KUSIBAB, Z. (1983). Pultrusion Process Engineering Using Thermal Analysis. 38th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., Session 6-G.
- [72] RAYMOND, S. (1998). Modeling the Pull Force While Pultruding Epoxy/Glass and Polyester/Glass Composites. Mémoire de Maîtrise, Génie mécanique, École Polytechnique de Montréal.
- [73] ATARSIA, A. (1999). Optimisation des paramètres de mise en oeuvre dans une filière de pultrusion. Thèse de Doctorat, Génie mécanique, École Polytechnique de Montréal.
- [74] TURI, E.A. (1997). Thermal Characterization of Polymeric Materials. Volume II, Academic Press, 2nd ed.
- [75] ASTM D 2584 – 94 (1994), Standard Test Method for Ignition Loss of Cured Reinforced Resins.

**ANNEXE A Profils de température des composites lors du moulage**

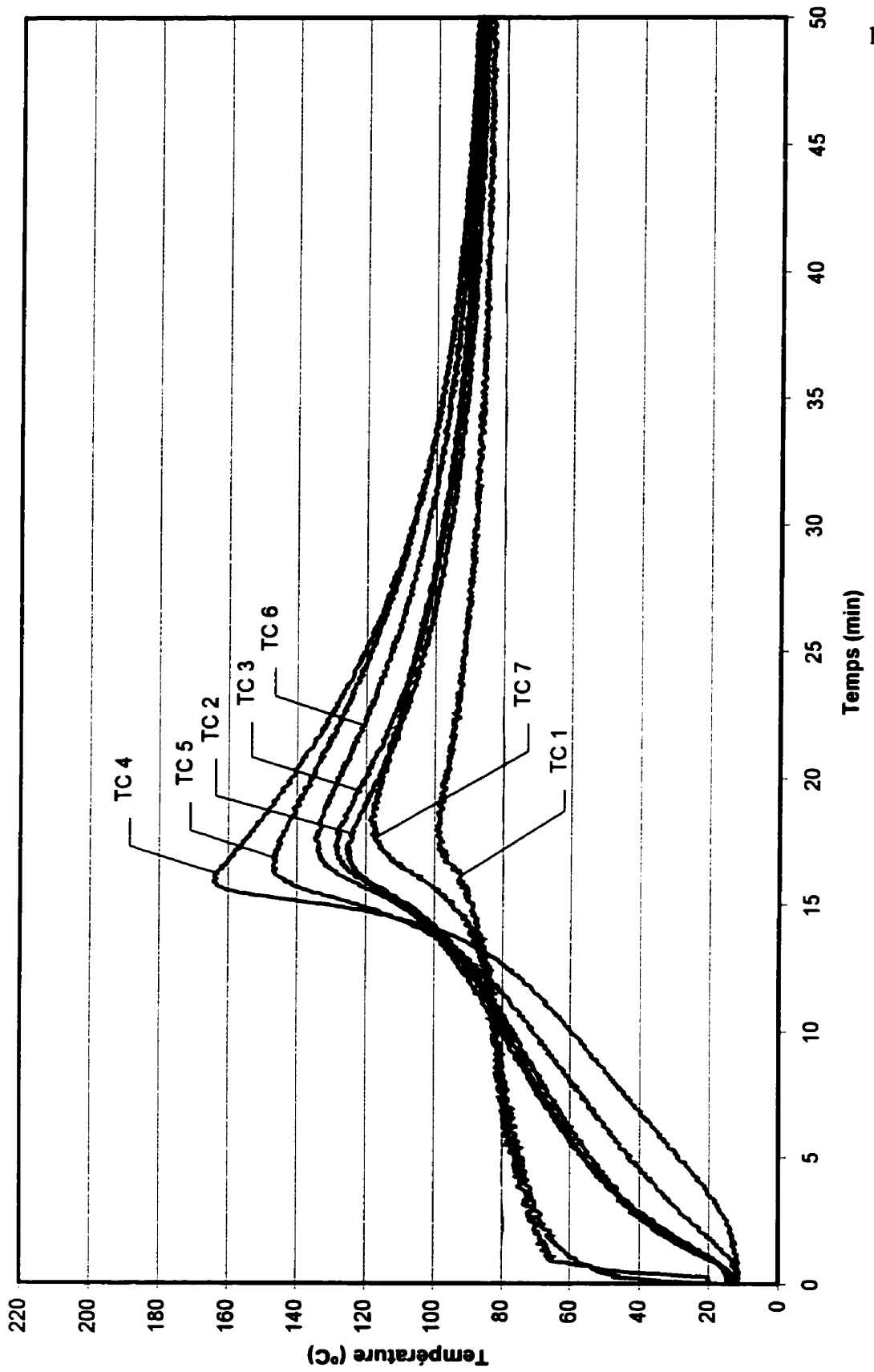
Profils de température  
Composite 25x25 moulé à 80°C



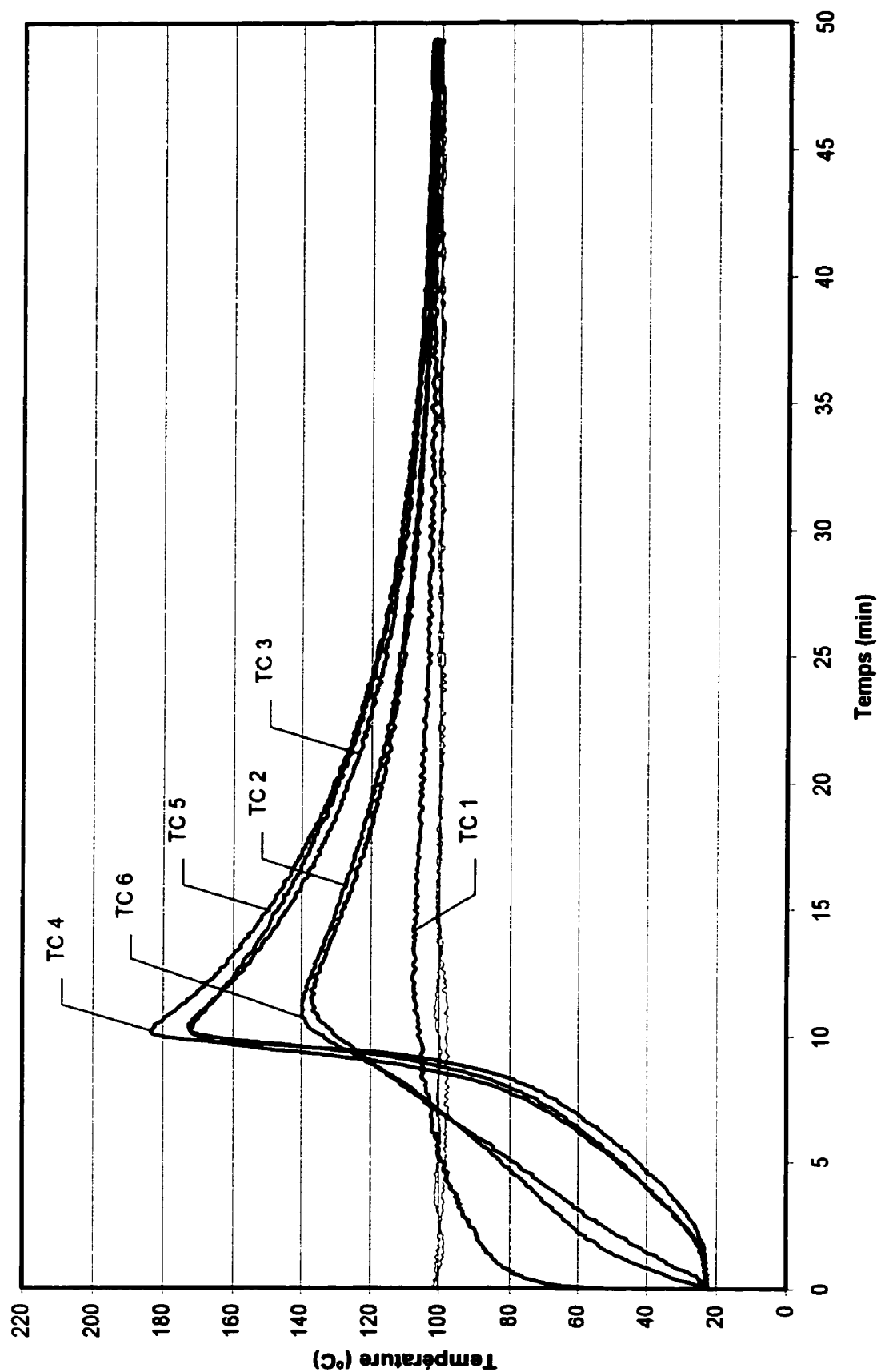
Profils de température  
Composite 25x25 moulé à 100°C



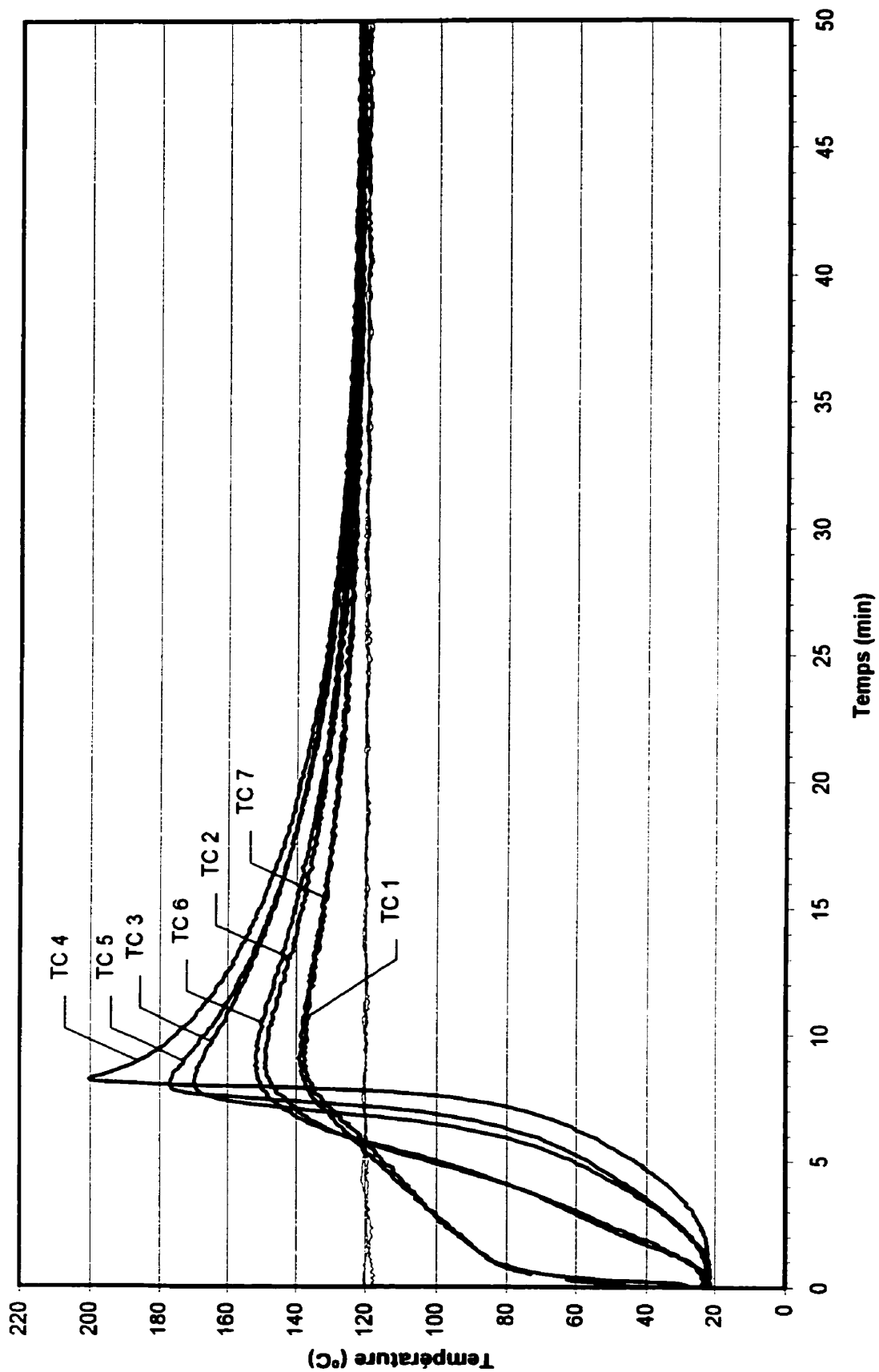
Profils de température  
Composite 38x38 moulé à 80°C



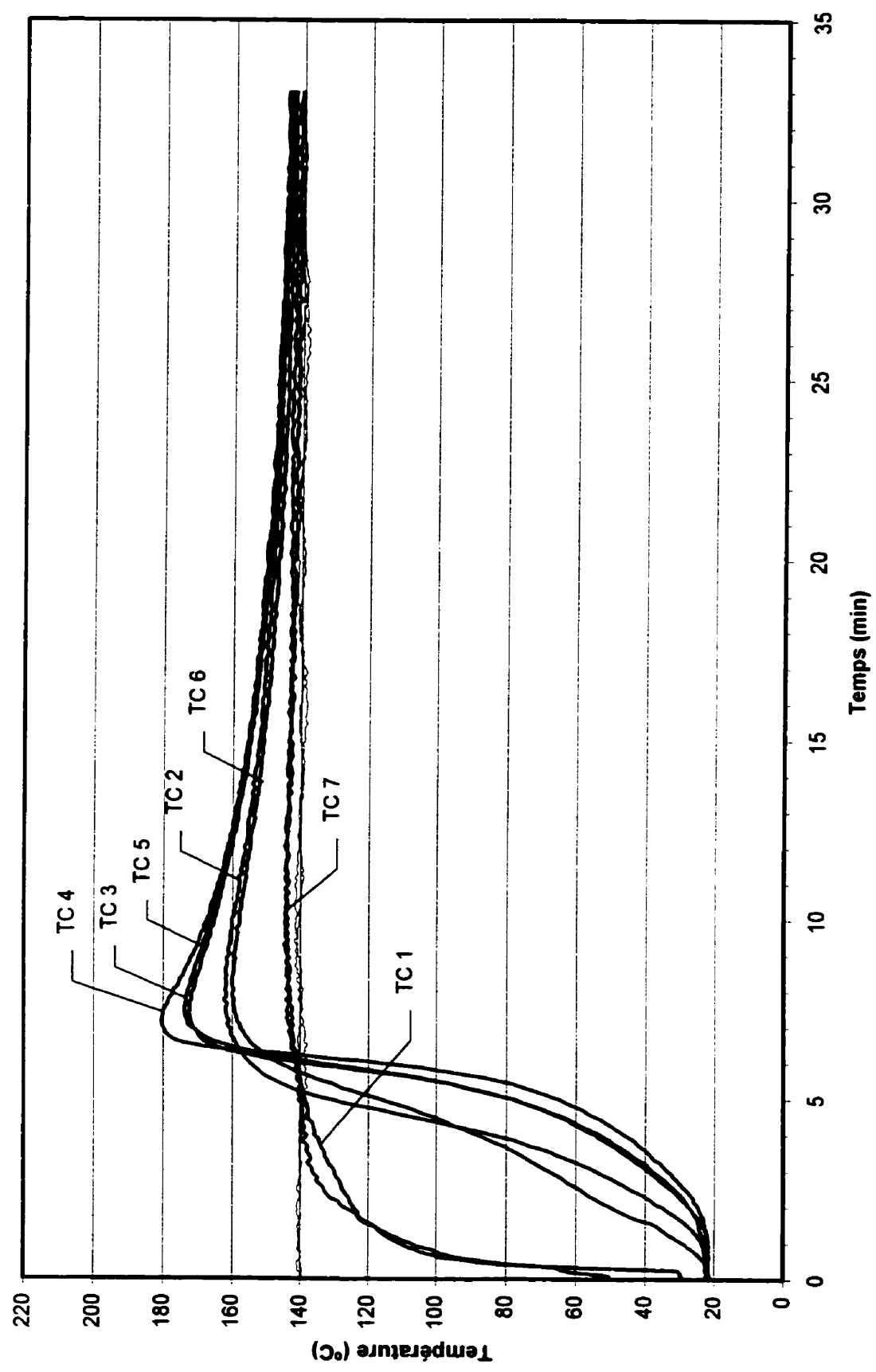
Profils de température  
Composite 38x38 moulé à 100°C



Profils de température  
Composite 38x38 moulé à 120°C

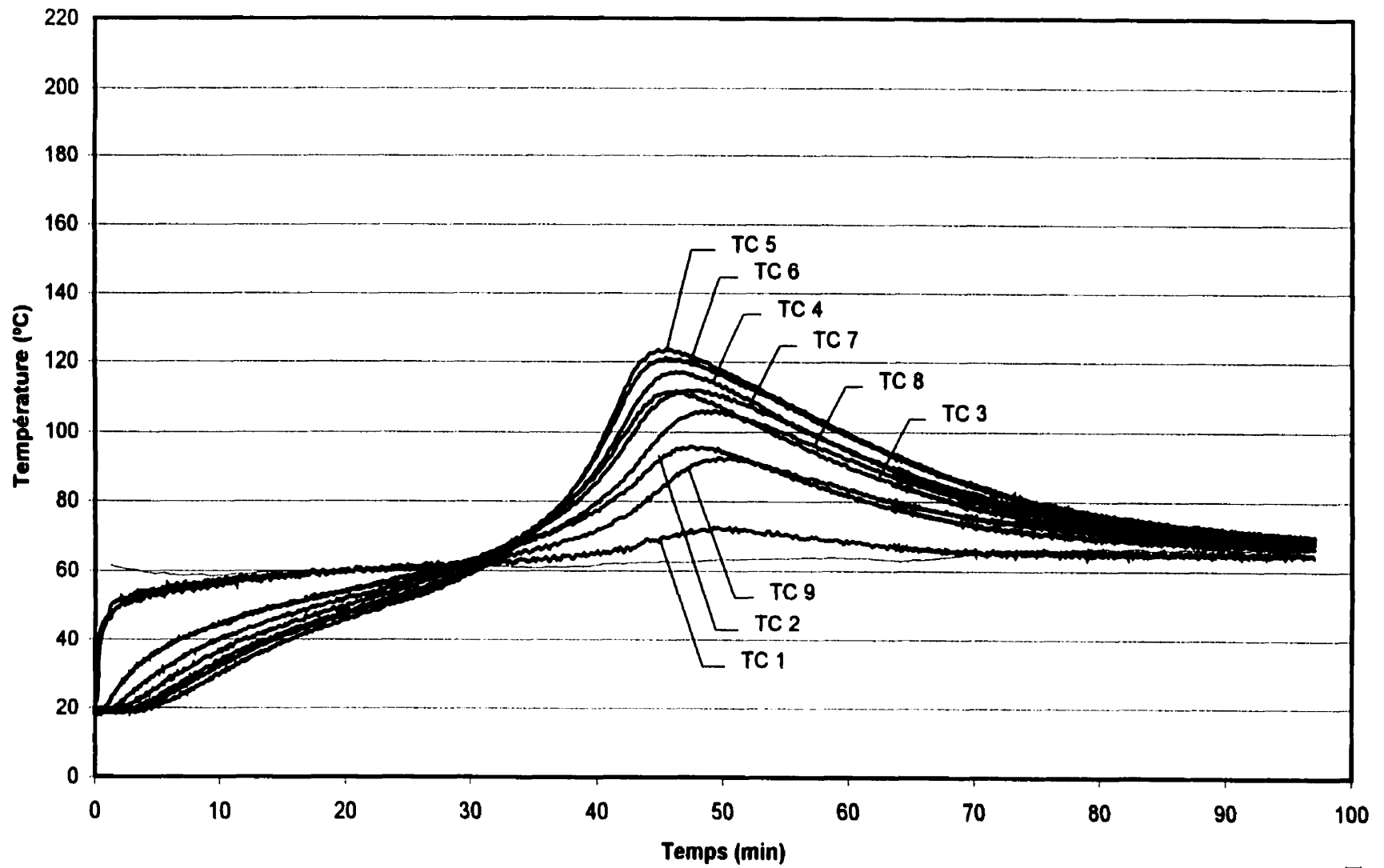


Profils de température  
Composite 38x38 moulé à 140°C

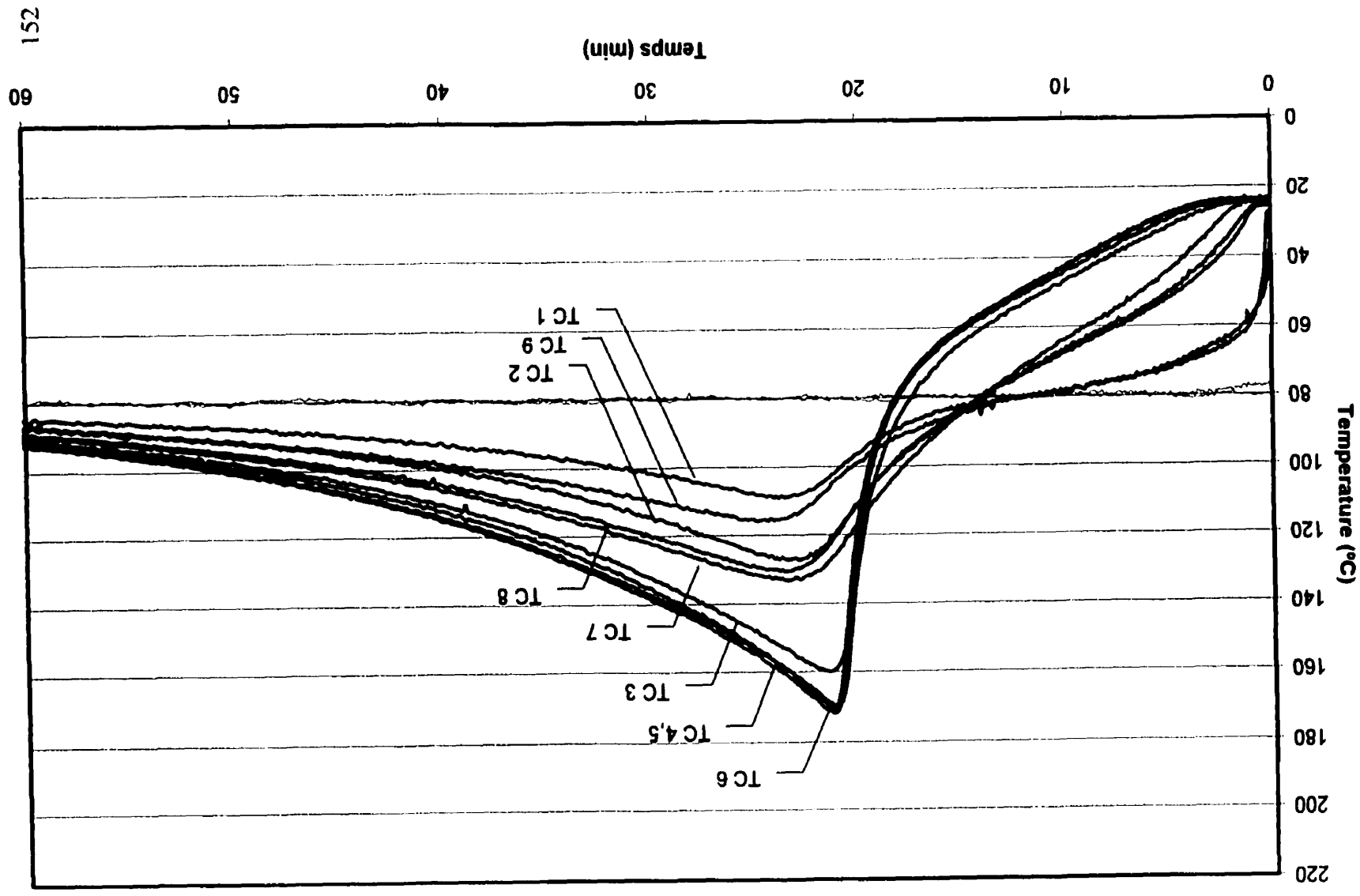




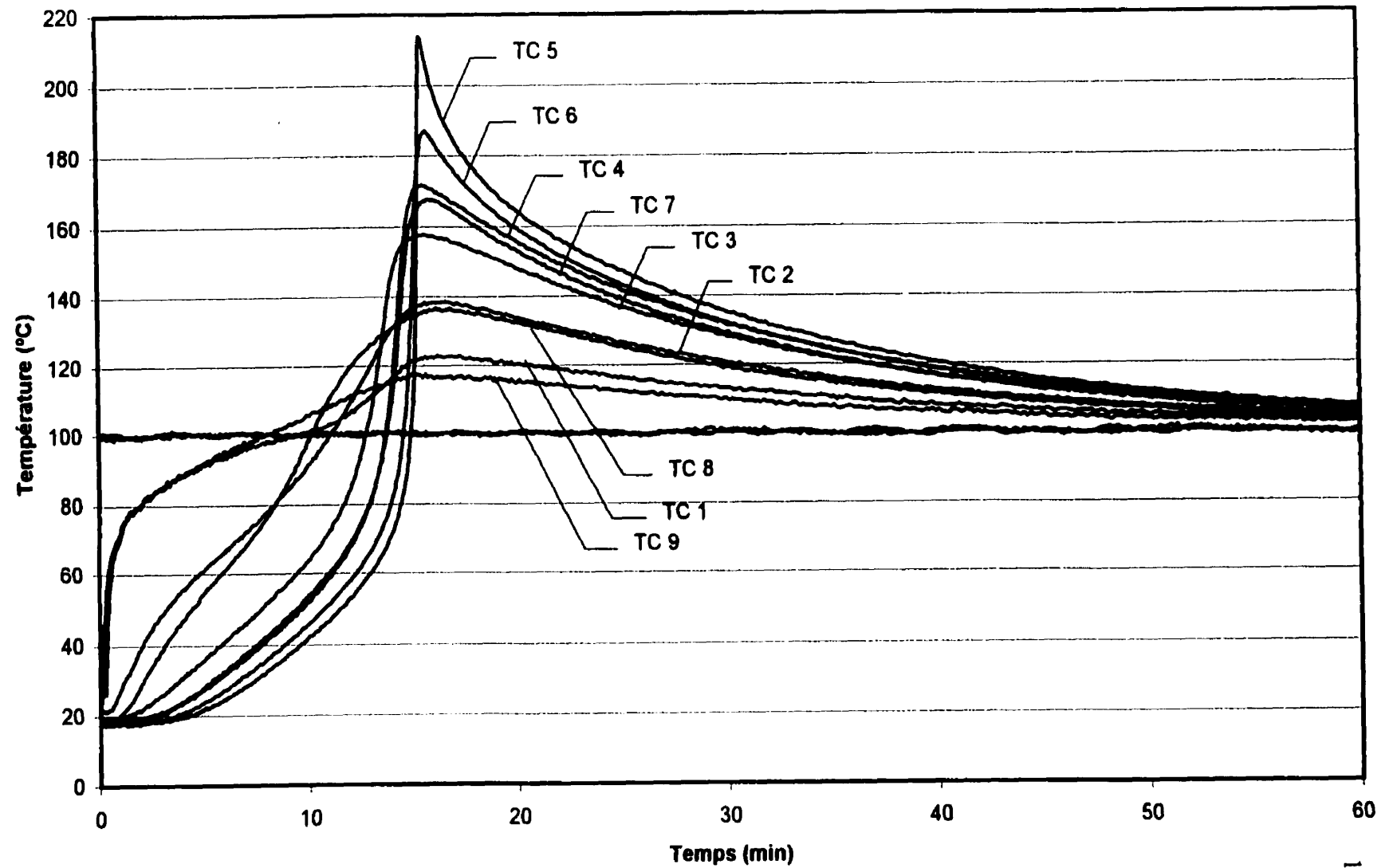
**Profils de température**  
**Composite 51x51 moulé à 60°C**



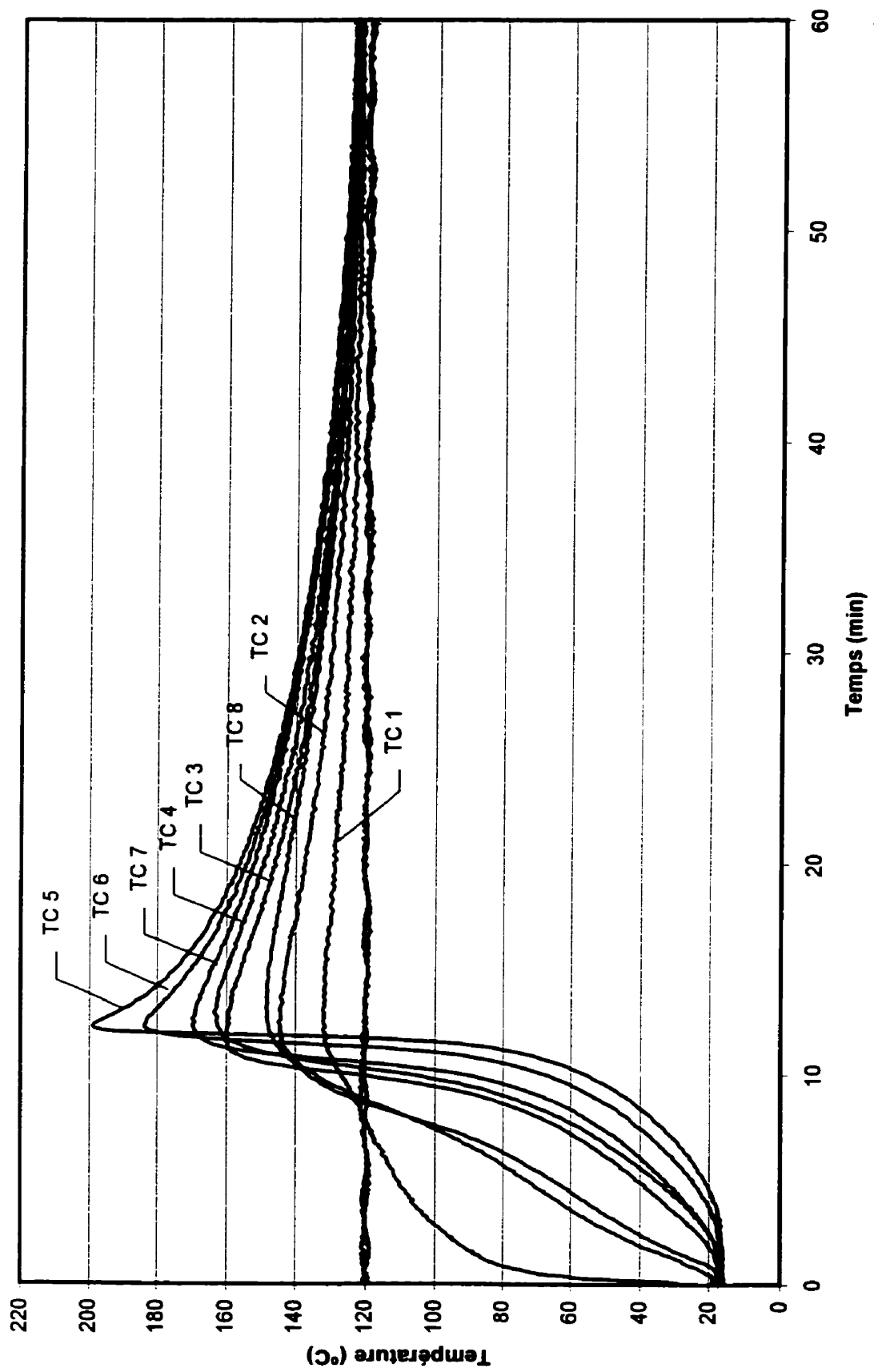
Profil de température  
Composite 51x51 moulé à 80°C



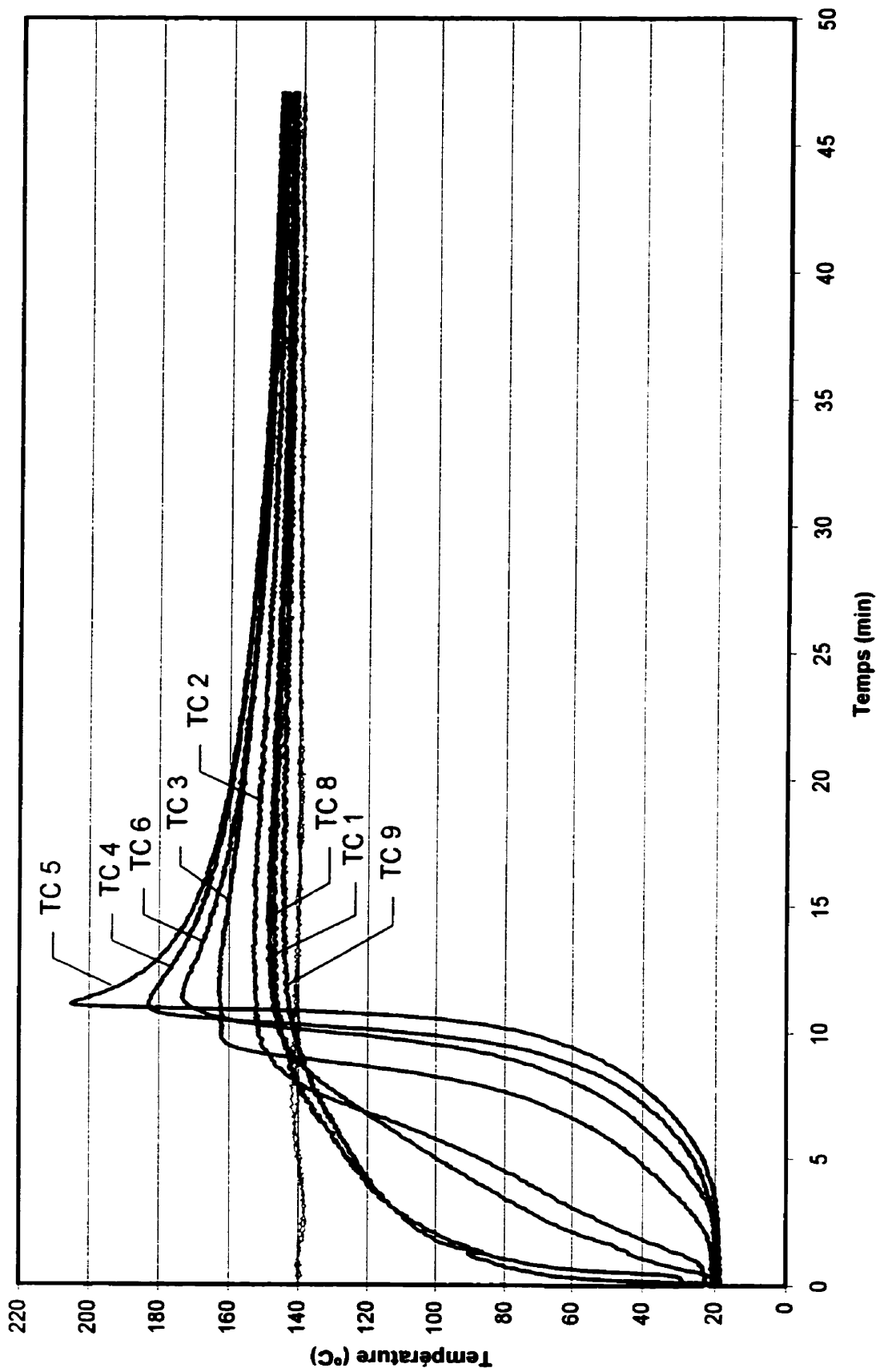
Moulage Isotherme 100°C  
Tige 51x51x305 (mm)



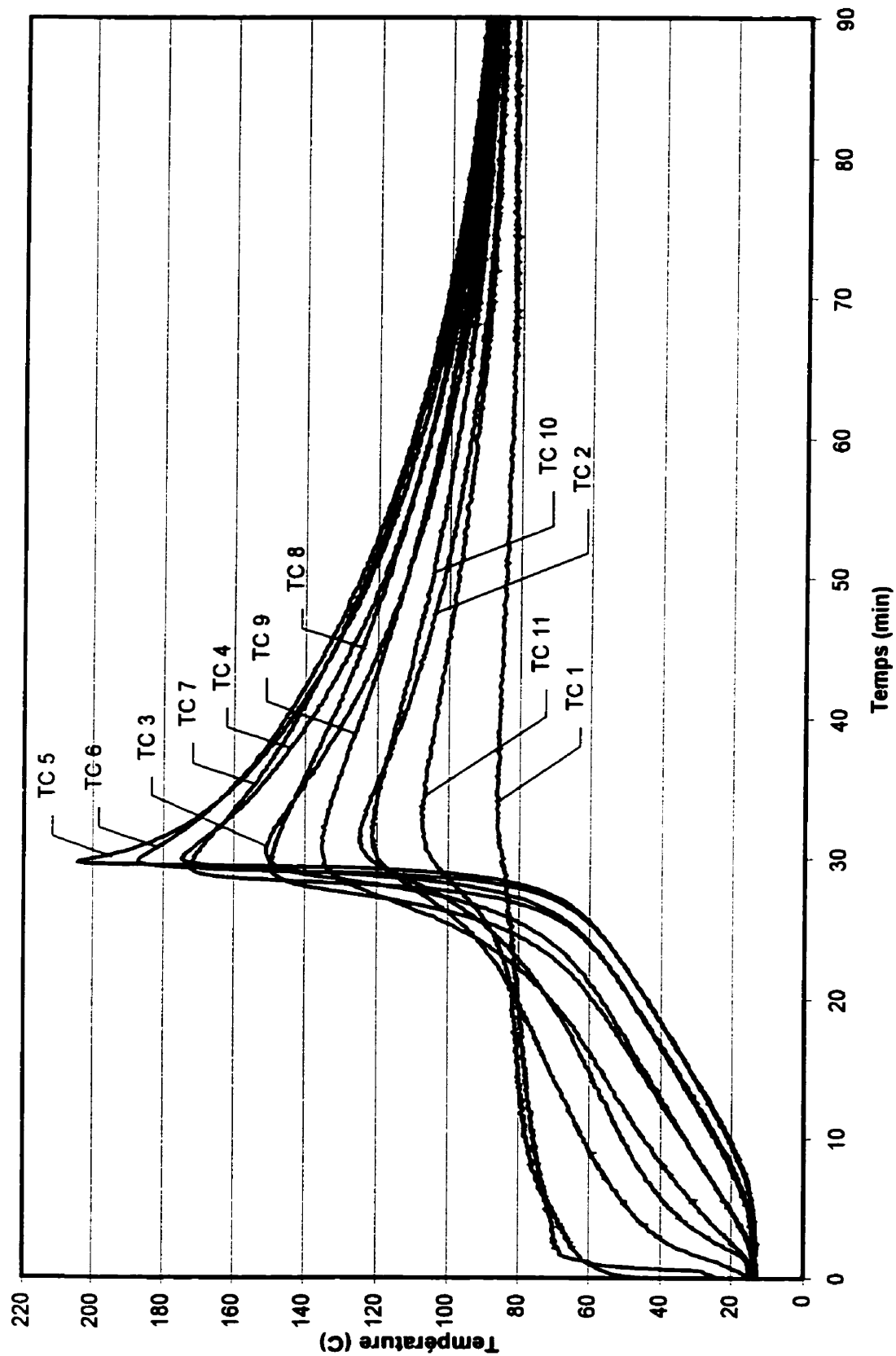
Profils de température  
Composite 51x51 moulé à 120°C



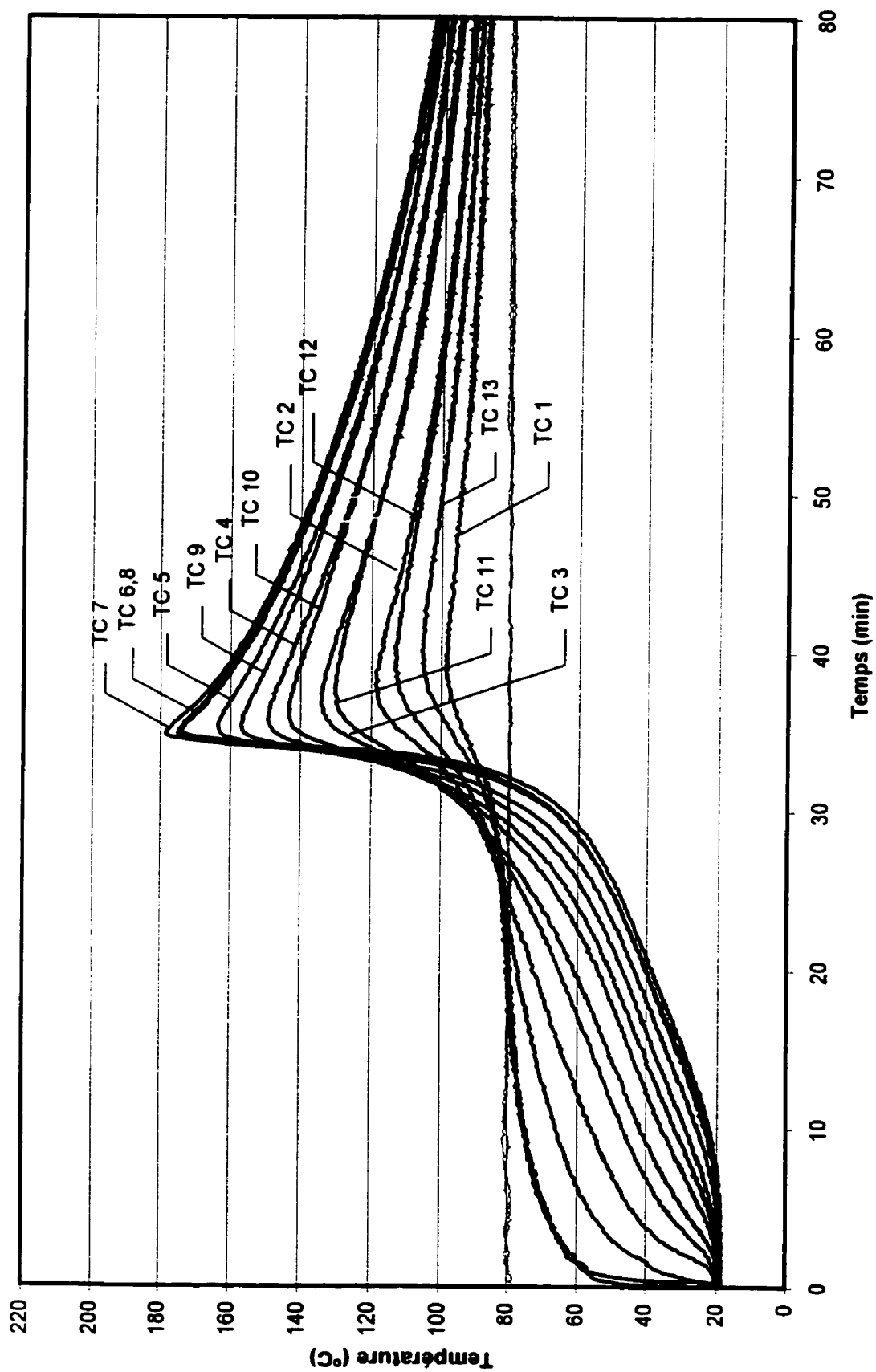
Profils de température  
Composite 51x51 moulé à 140°C



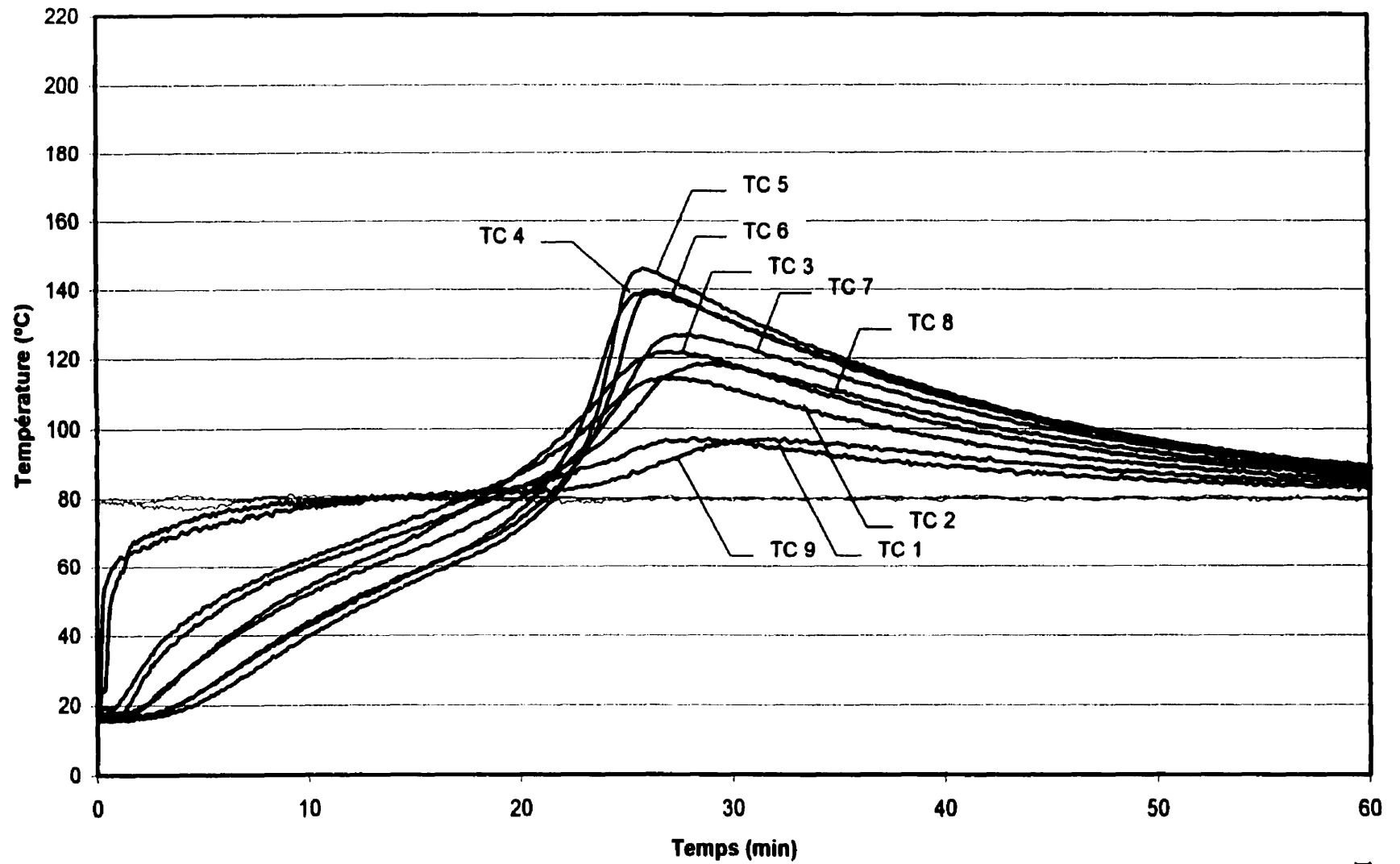
Profils de température  
Composite 63x63 moulé à 80°C



# Profils de température Composite 76x76 moulé à 80°C

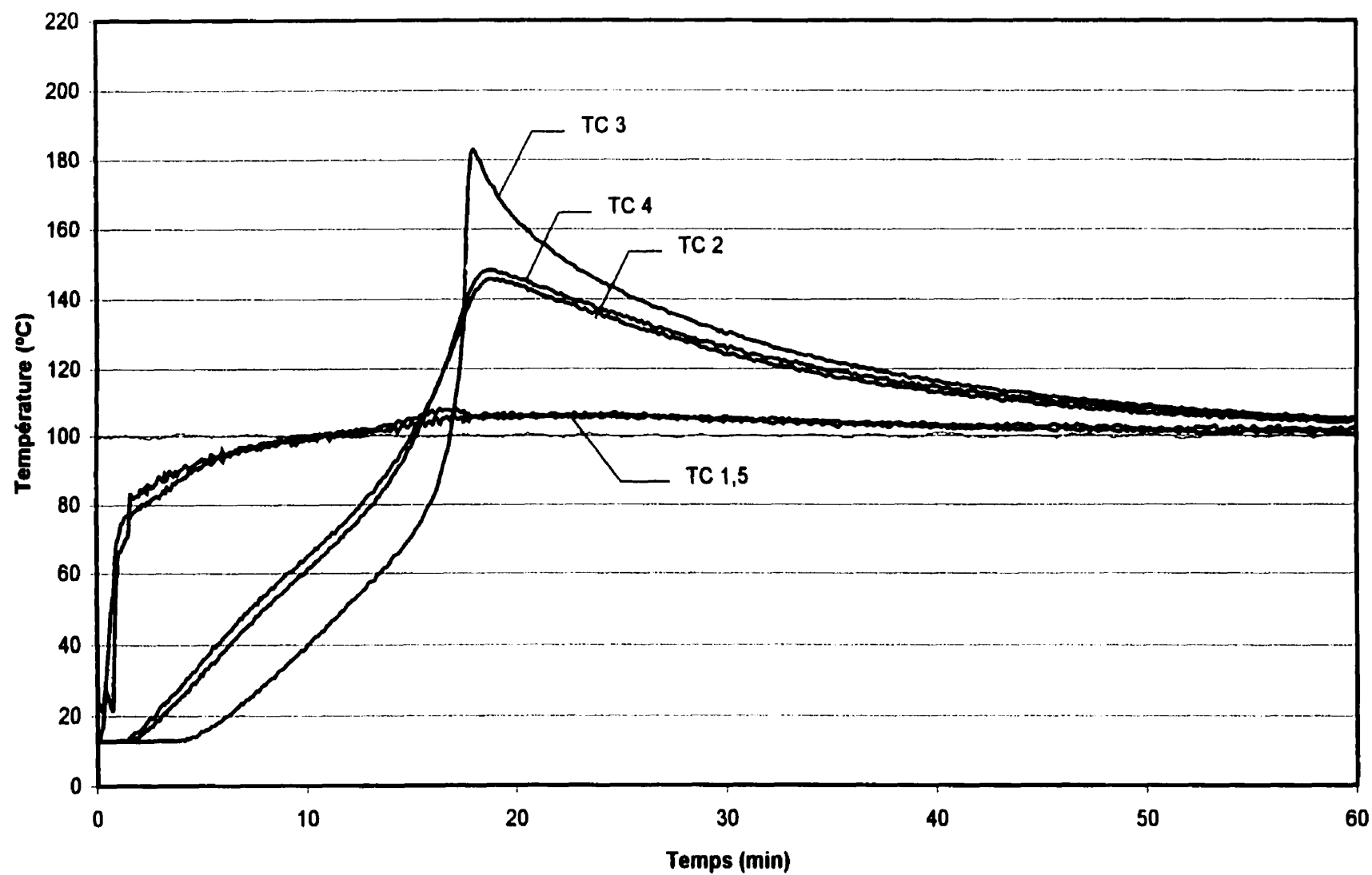


**Profils de température**  
**Composite 51x51 avec charges moulé à 80°C**



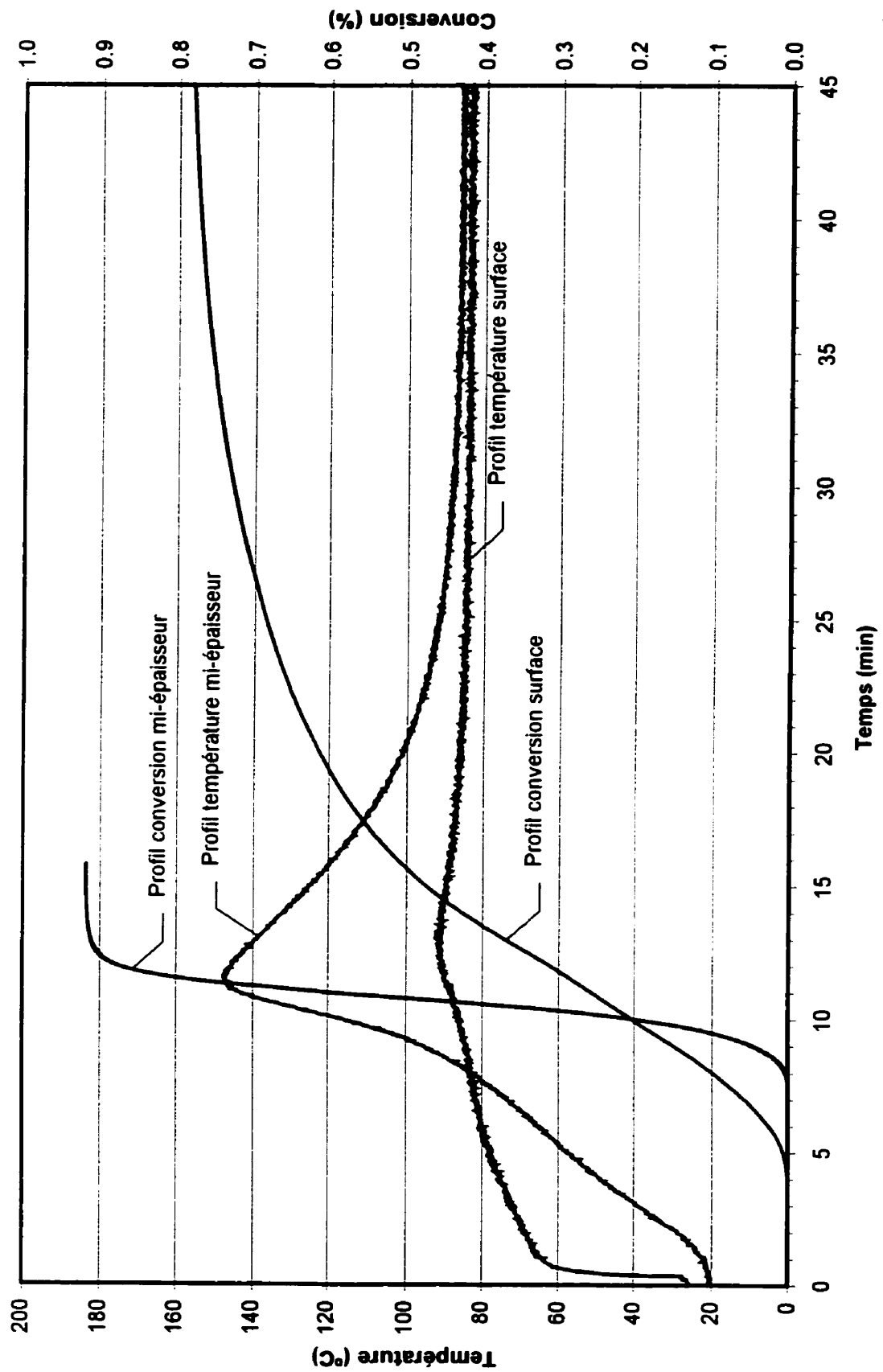


**Profils de température**  
**Composite 51x51 avec charges moulé à 100°C**

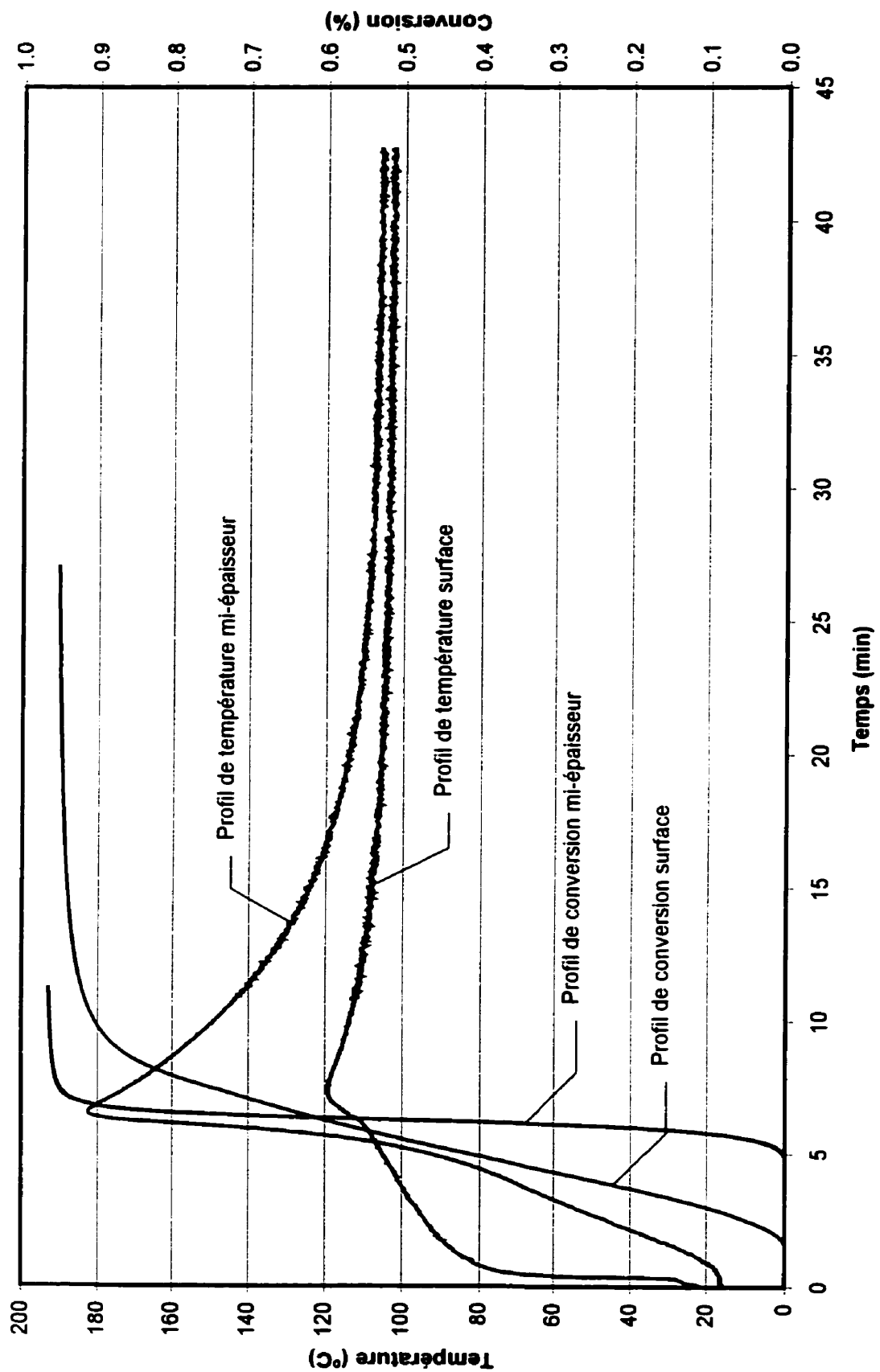


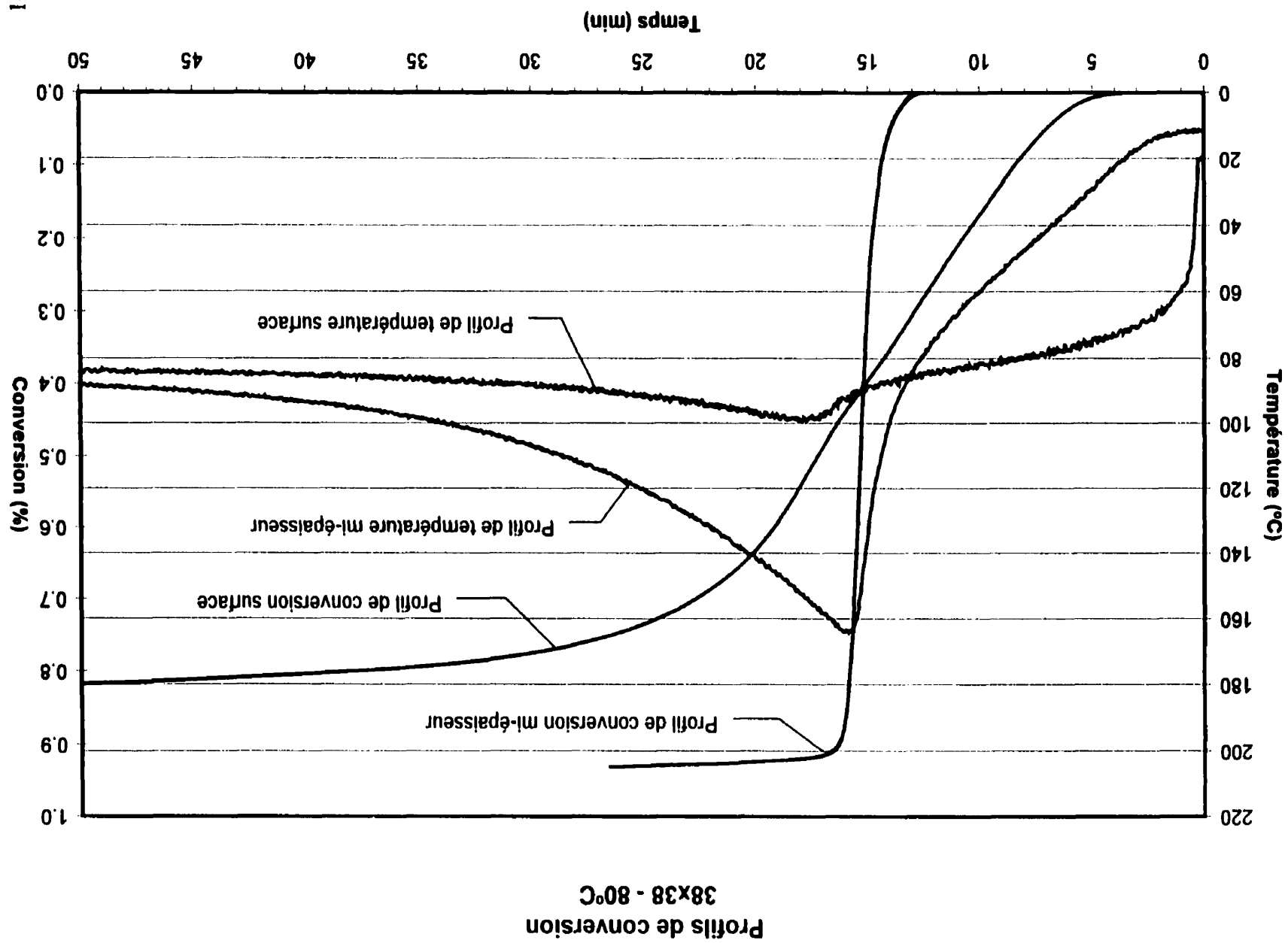
**ANNEXE B** Profils de degré de conversion des composites lors du moulage

# Profils de conversion 25x25 - 80°C

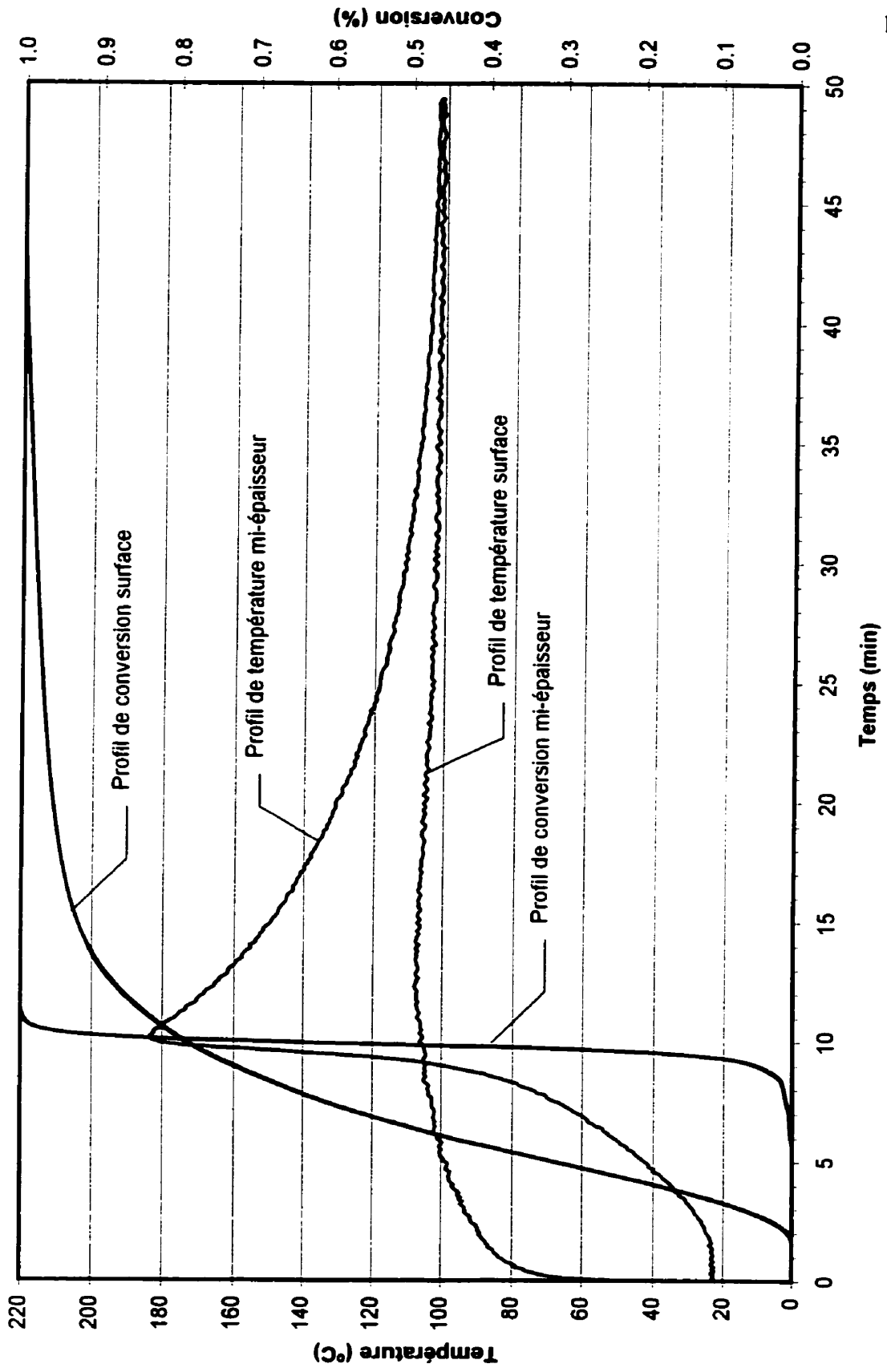


# Profils de conversion 25x25 - 100°C

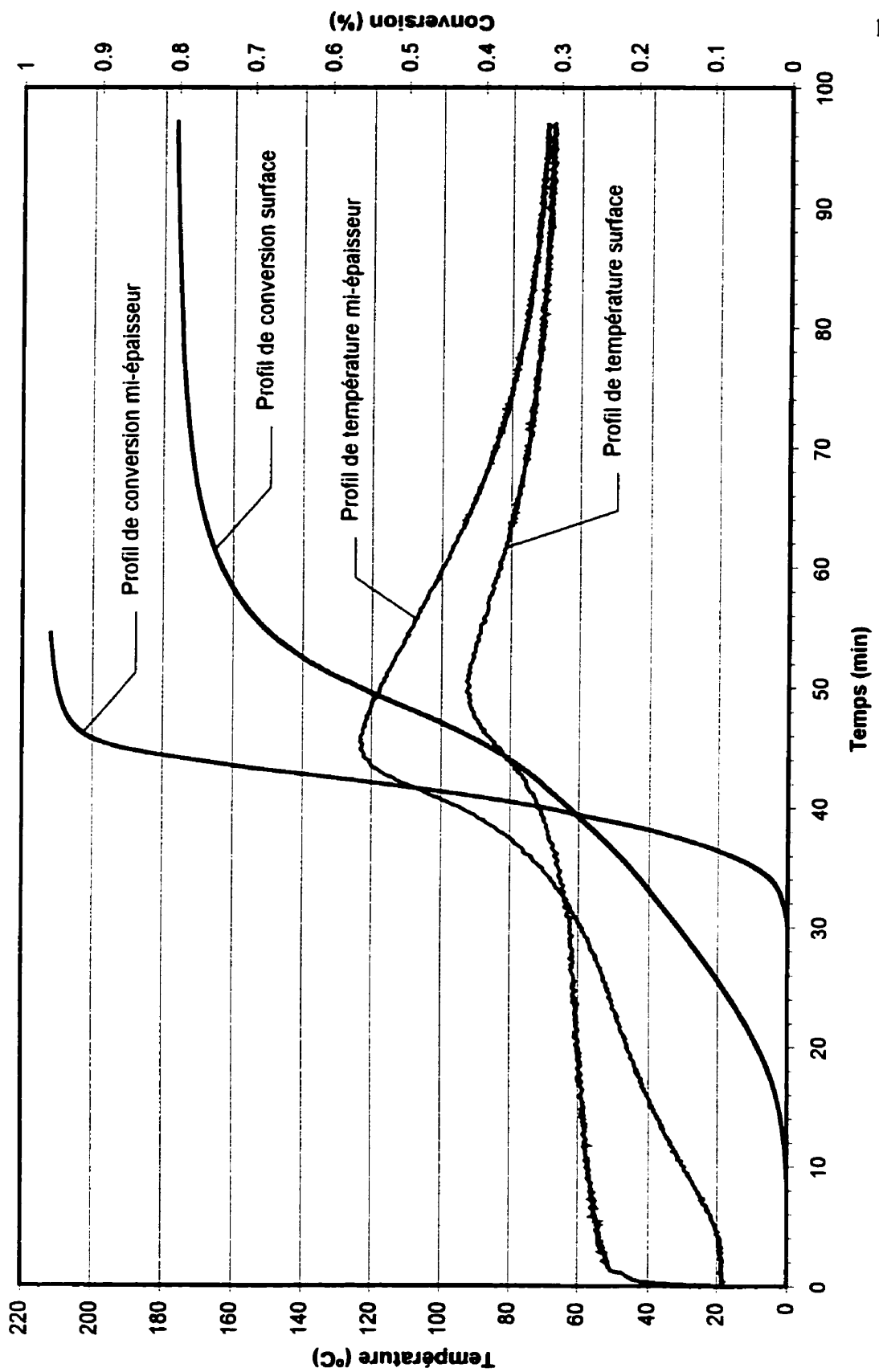




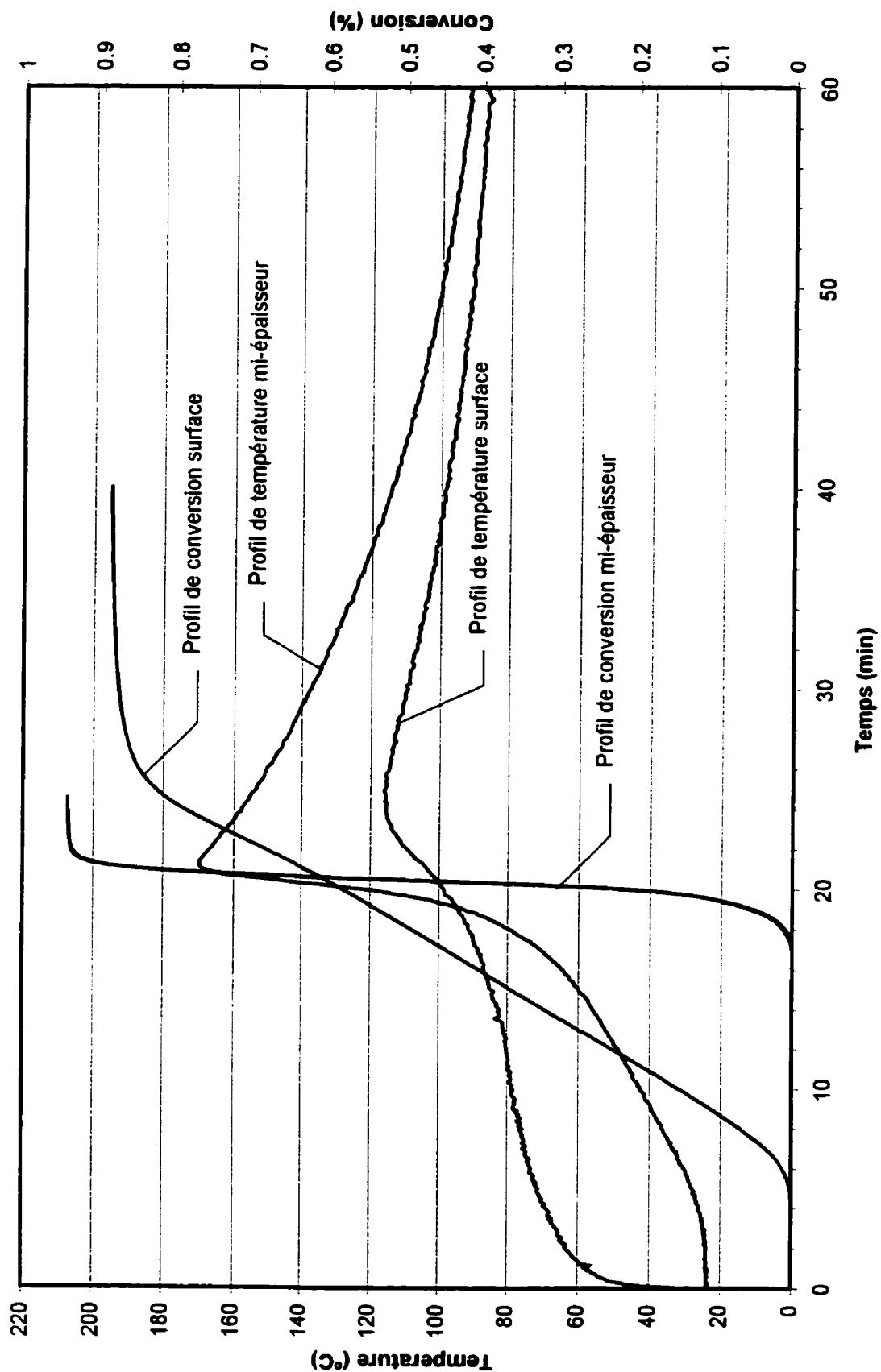
Profils de conversion  
38x38 - 100°C



# Profils de conversion 51x51 - 60°C

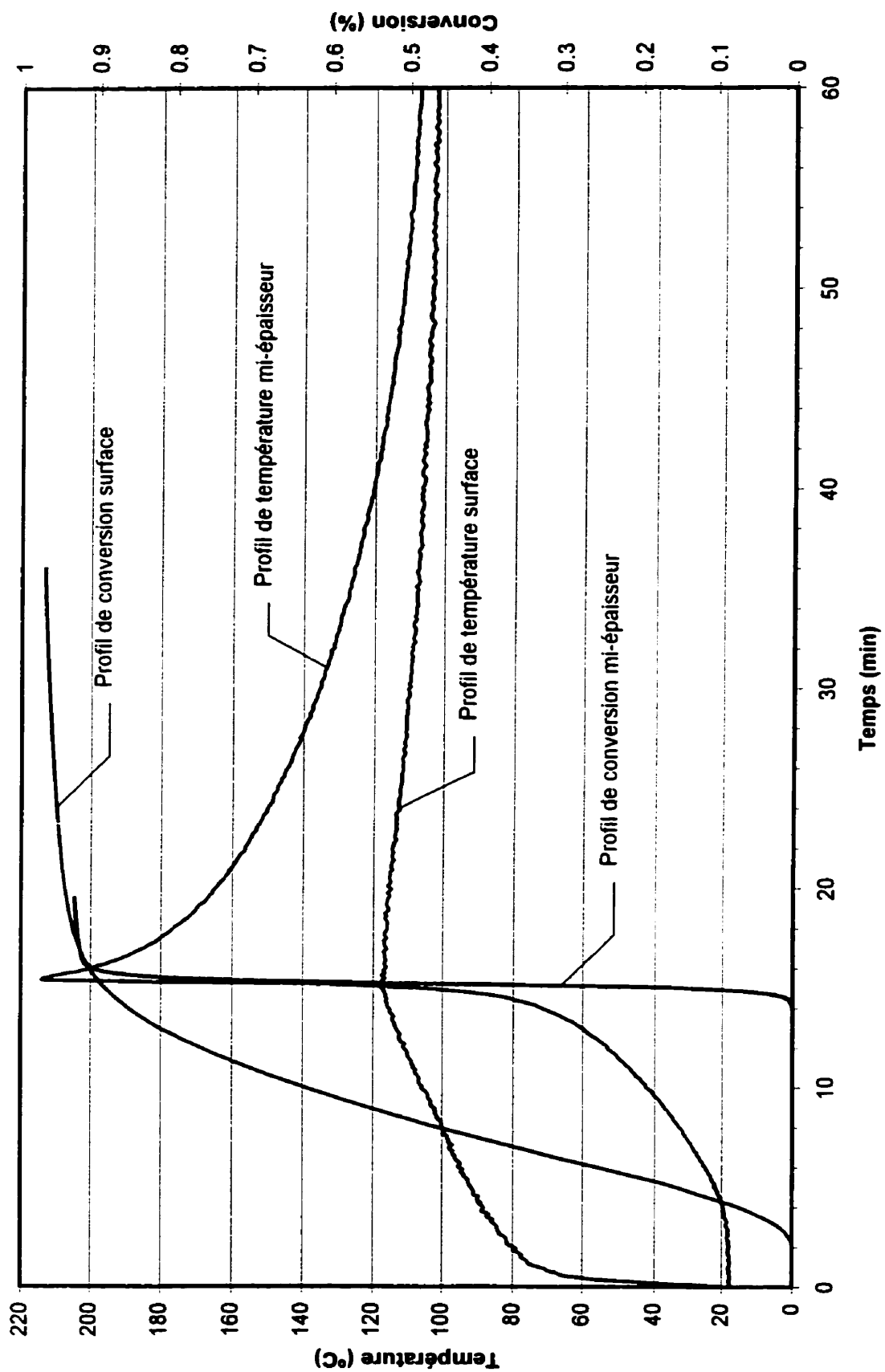


# Profils de conversion 51x51 - 80°C

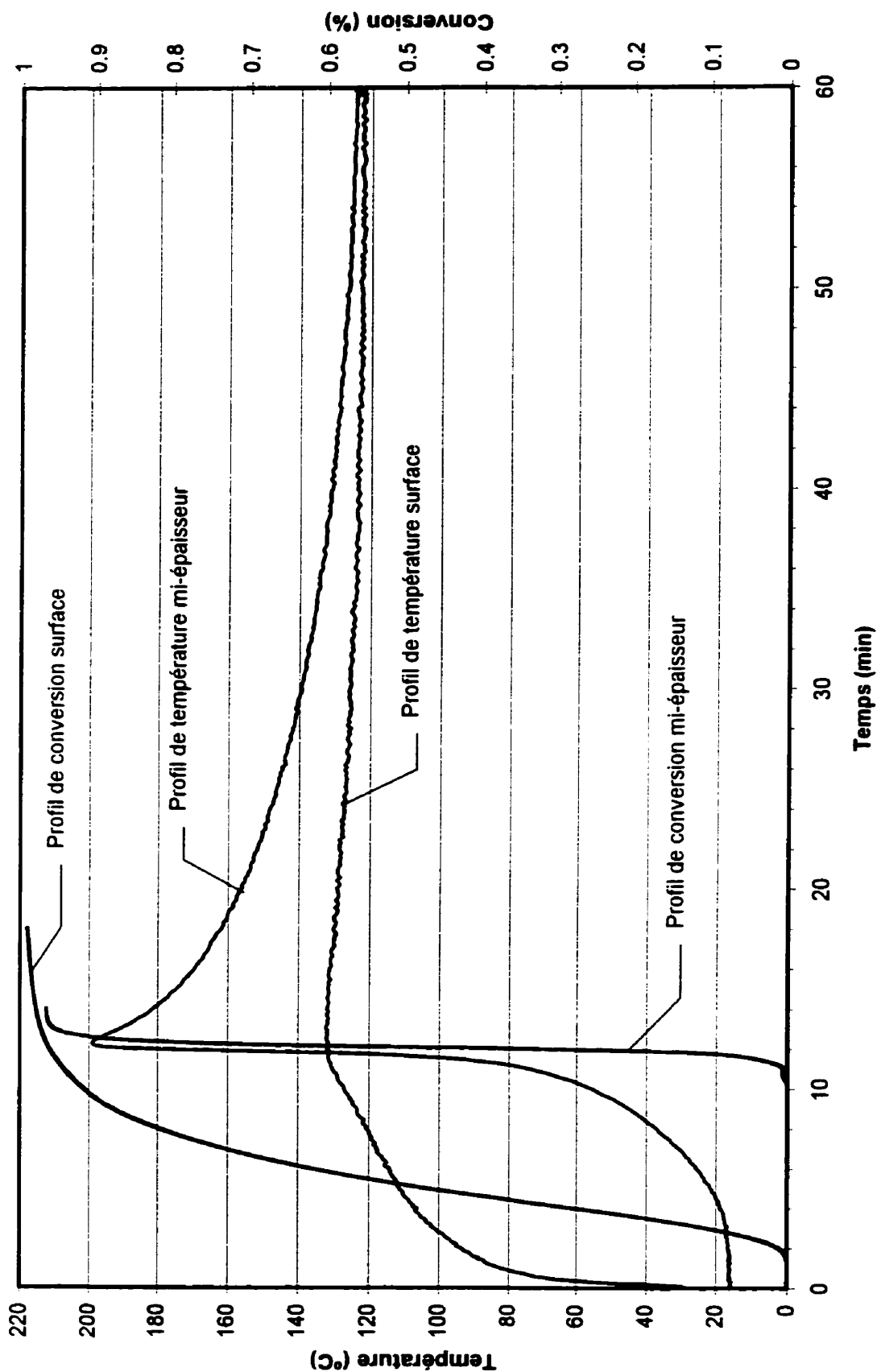




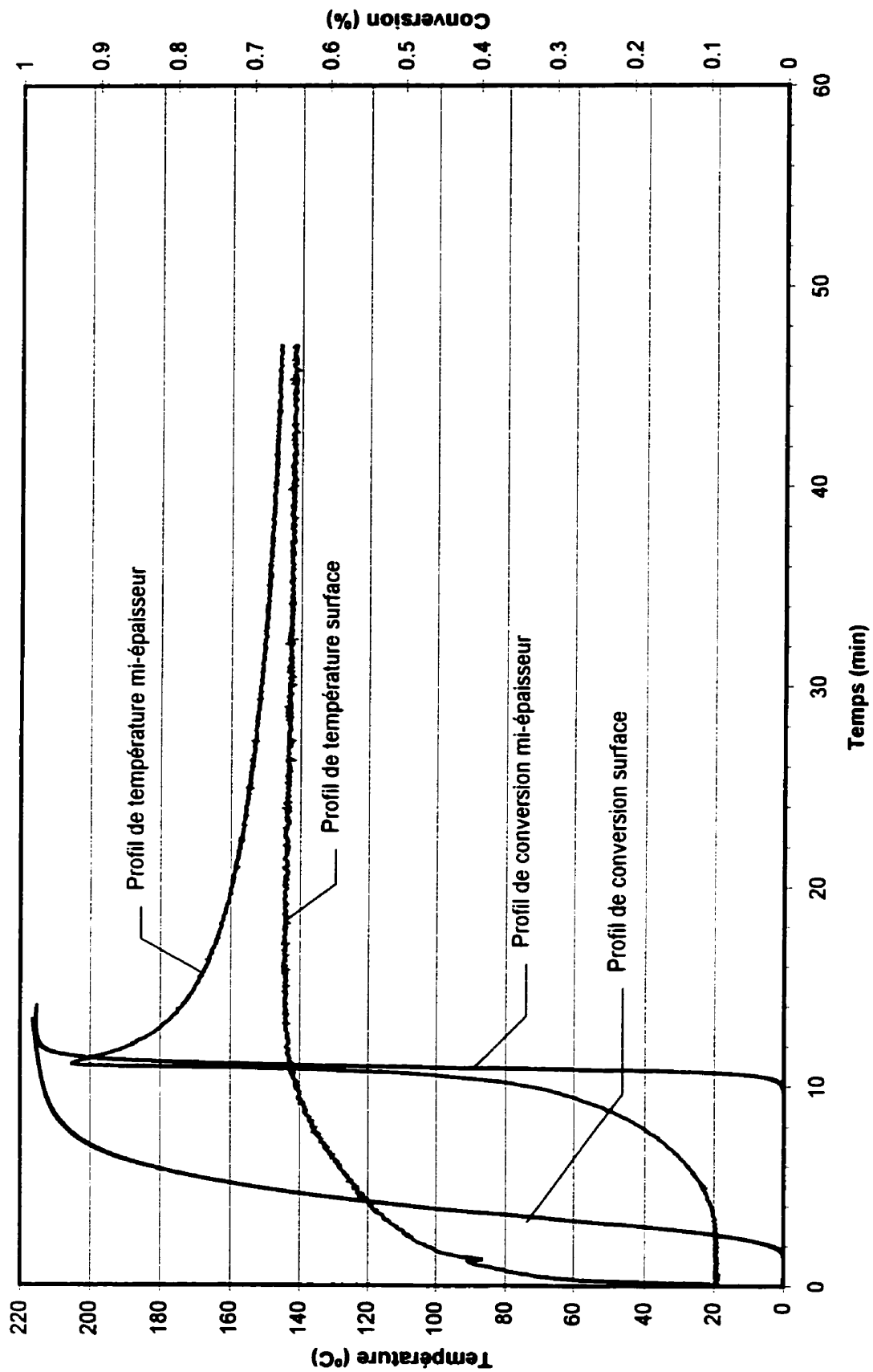
Profils de conversion  
51x51 - 100°C



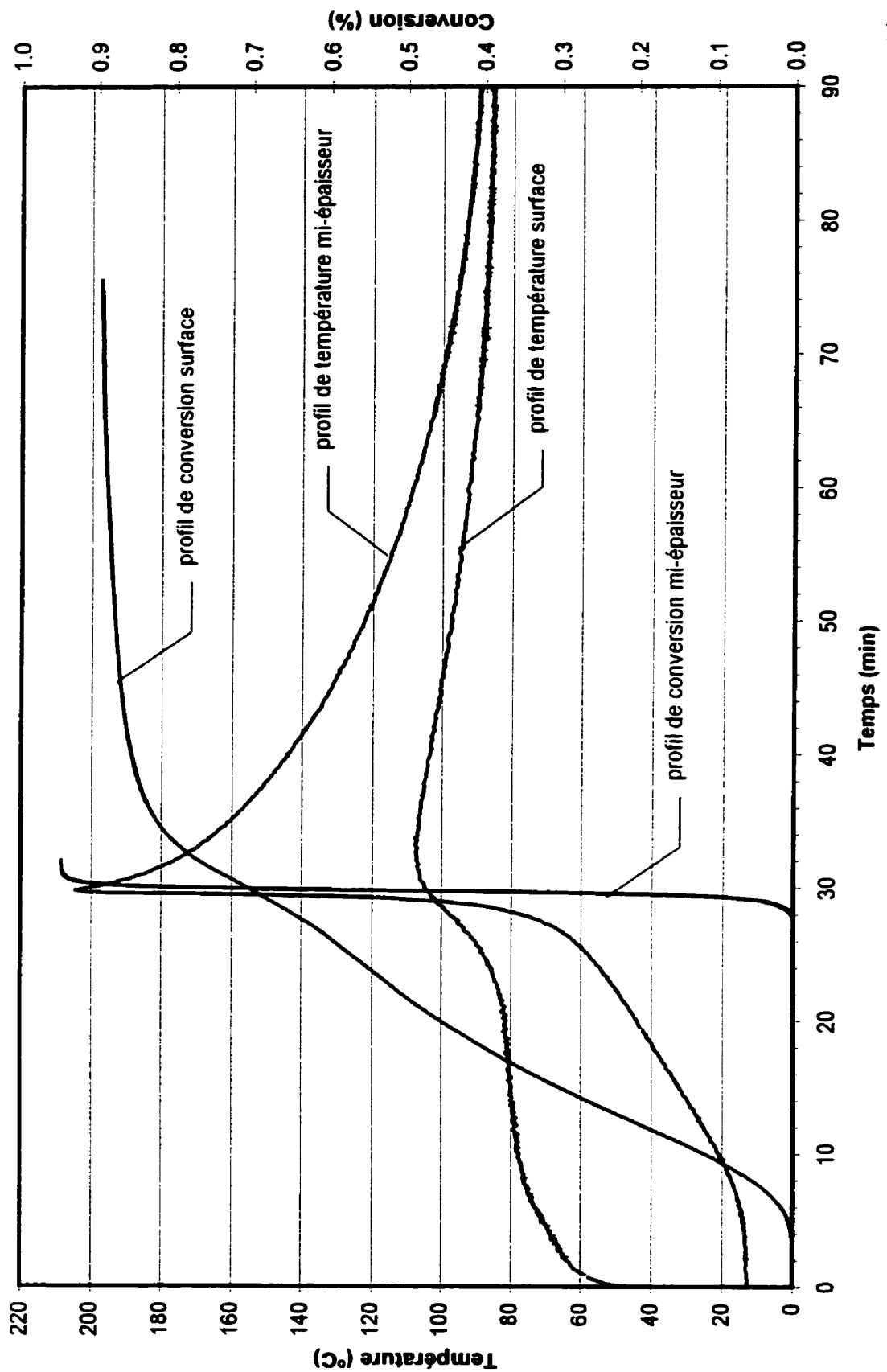
Profils de conversion  
51x51 - 120°C



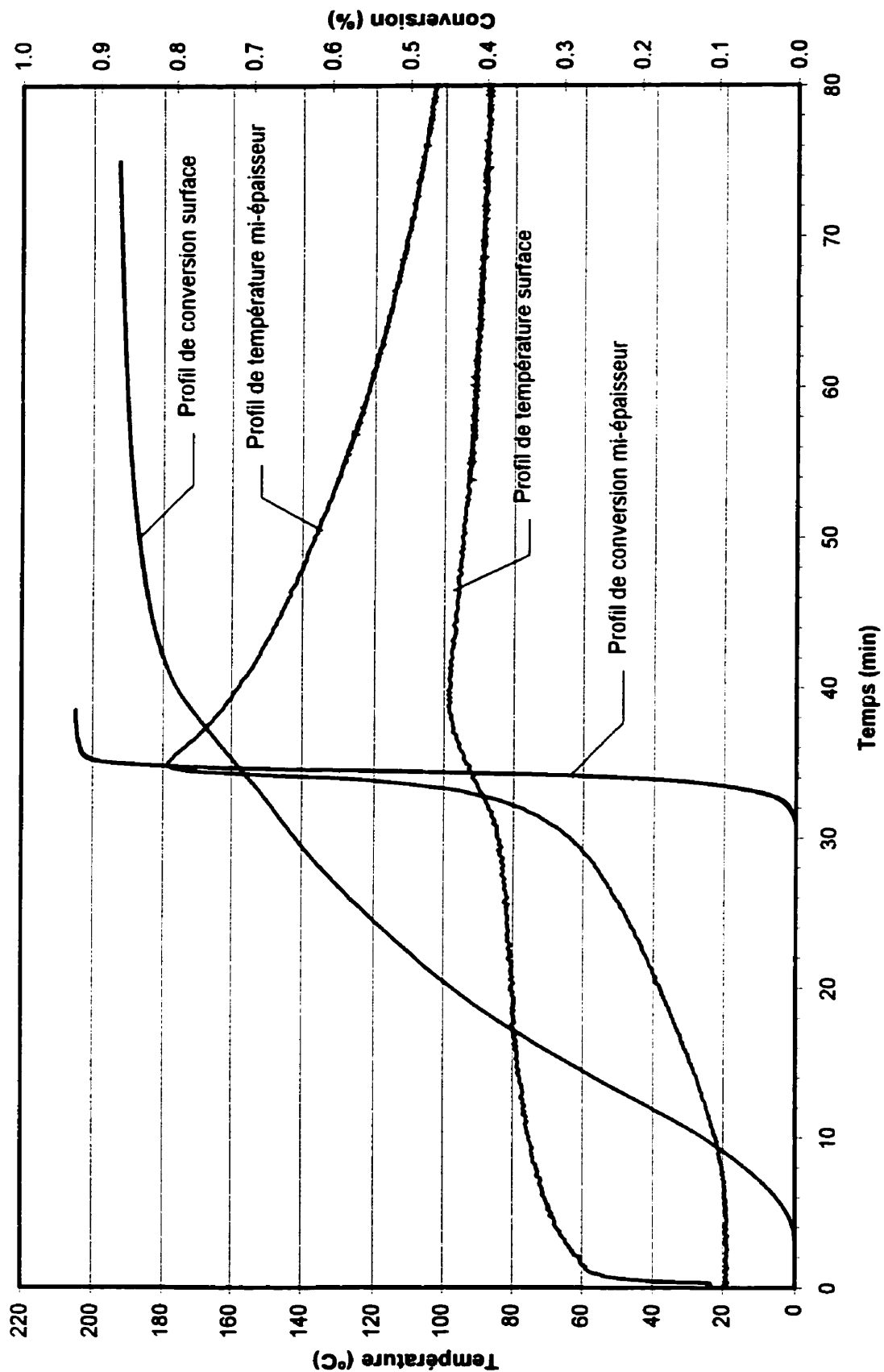
Profils de conversion  
51x51 - 140°C



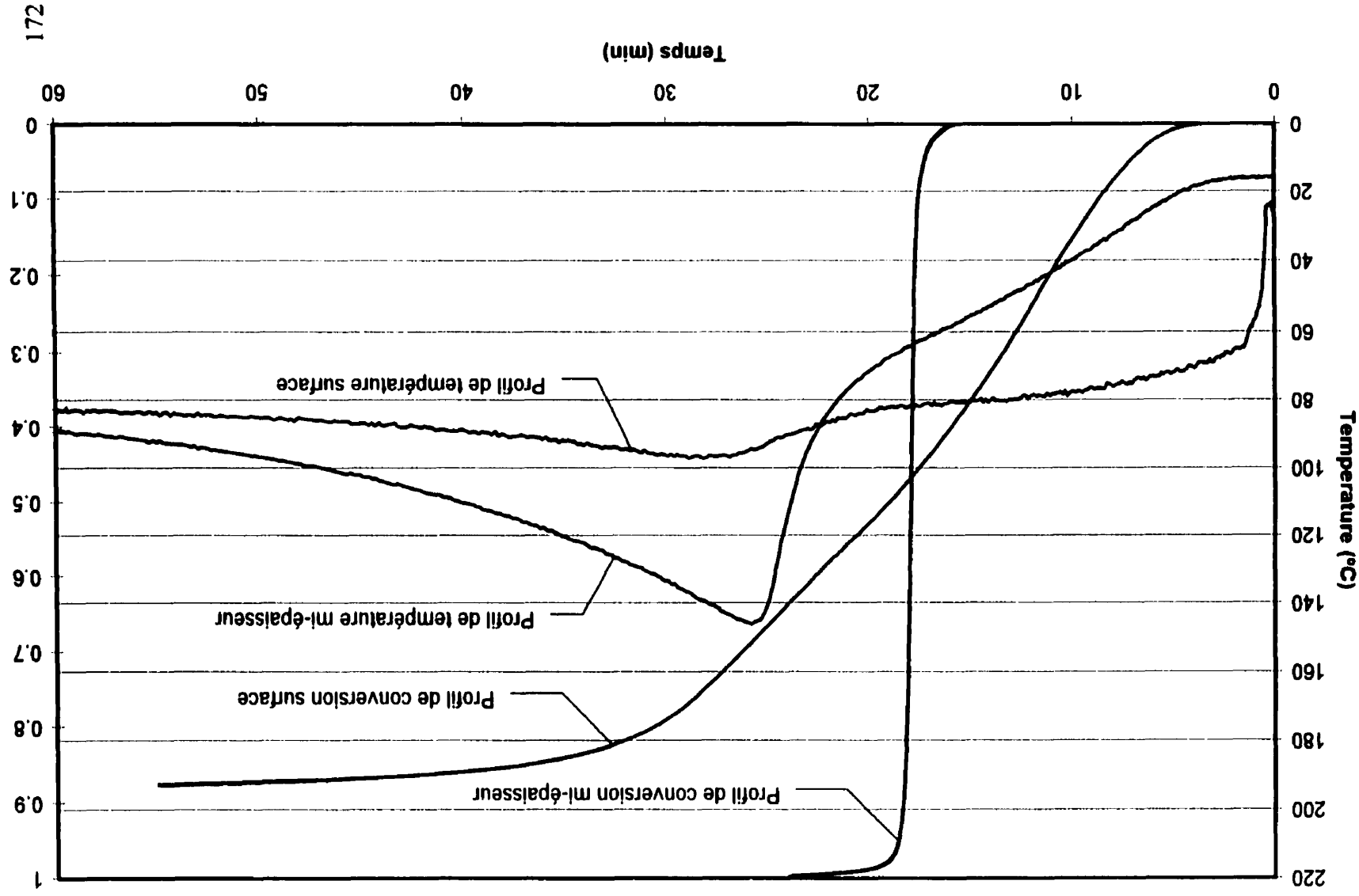
Profils de conversion  
63x63 - 80°C



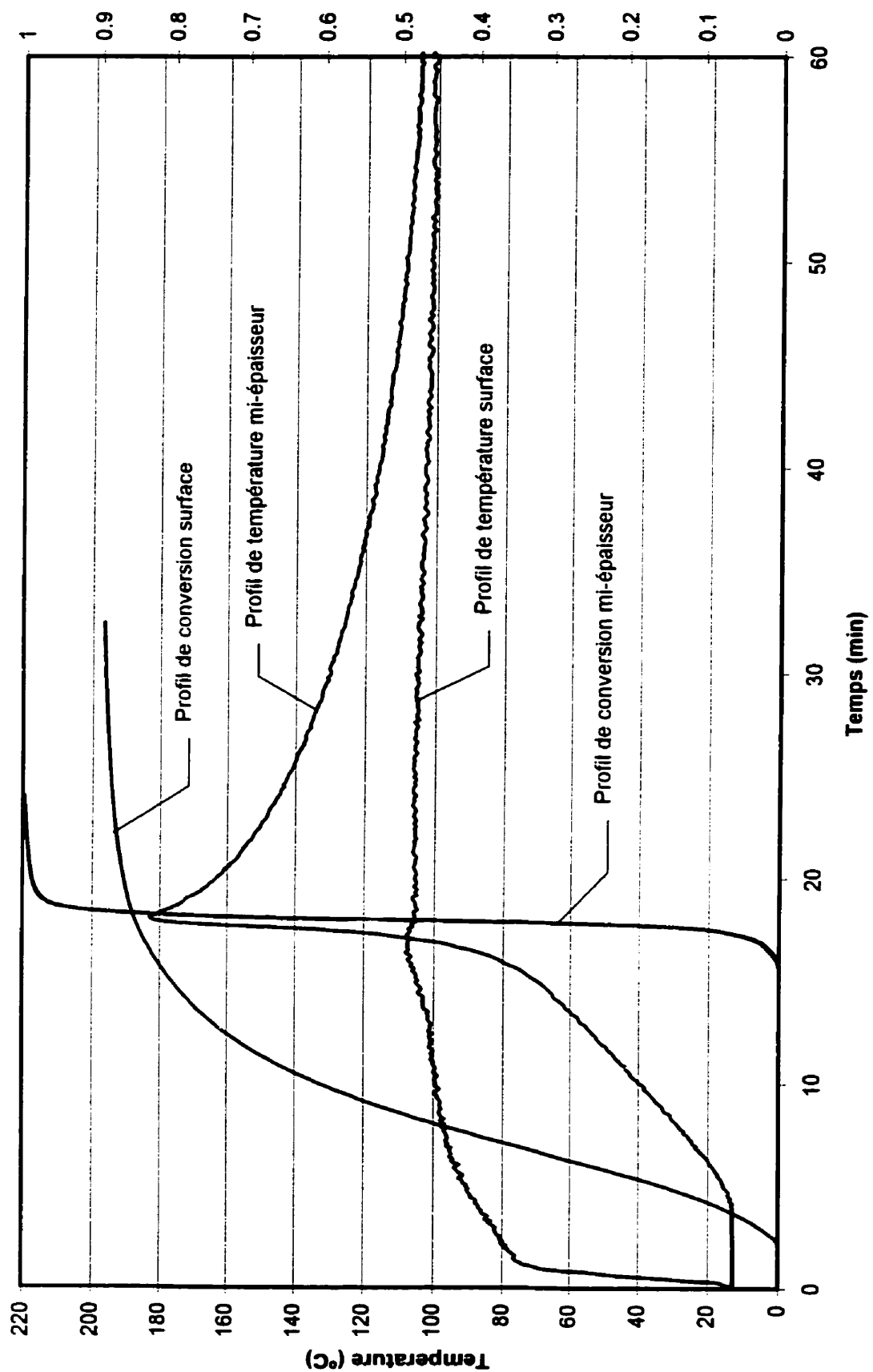
# Profils de conversion 76x76 - 80°C



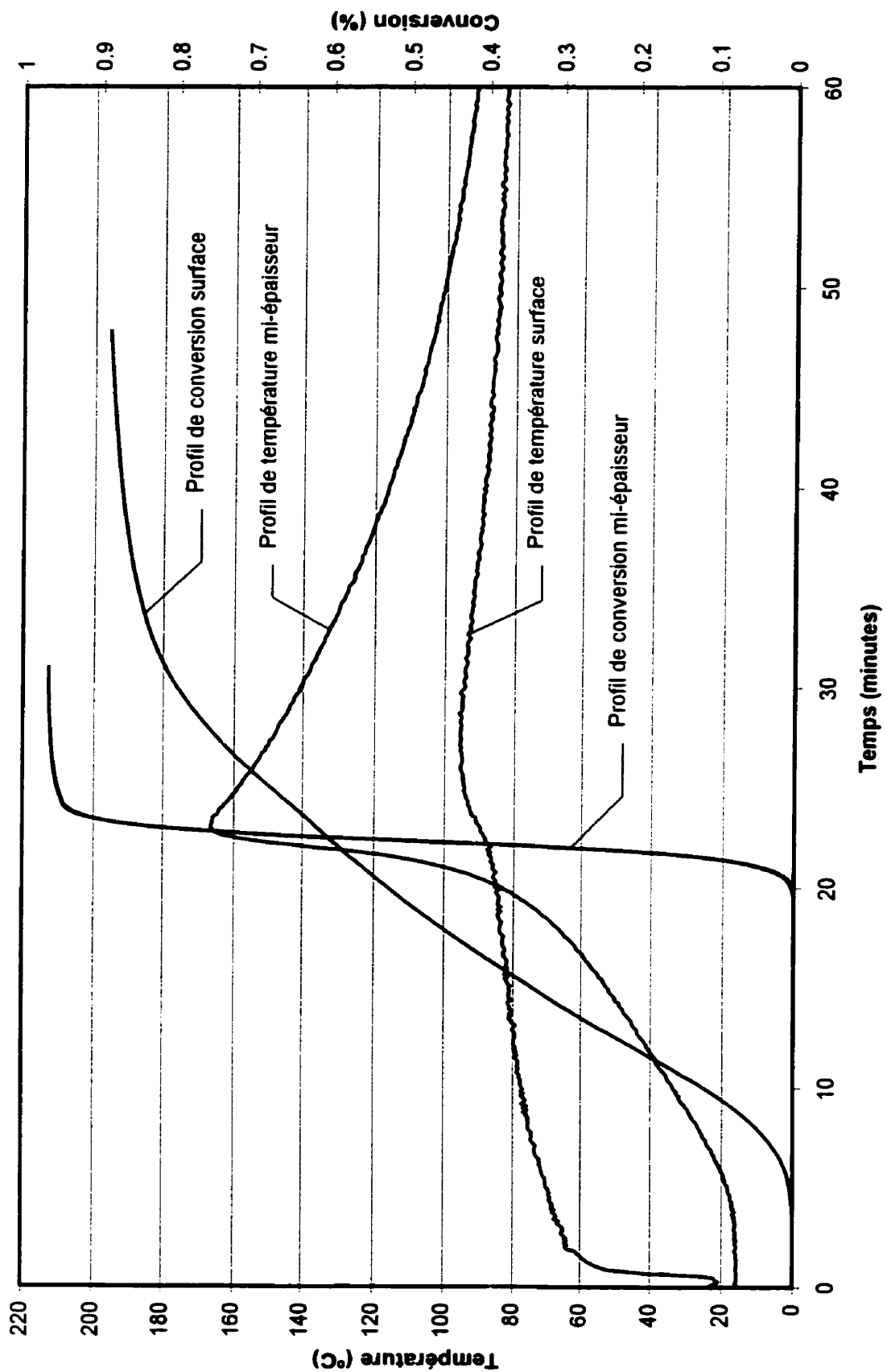
# Profils de conversion 51x51 avec charges - 80°C



**Profils de conversion  
51x51 avec charges - 100°C**



Profils de conversion  
B03 51x51 - 80°C

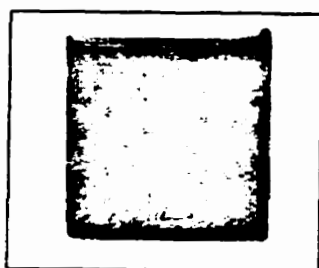




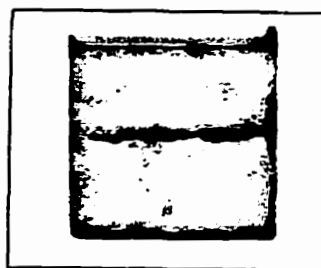
**ANNEXE C** Position des thermocouples



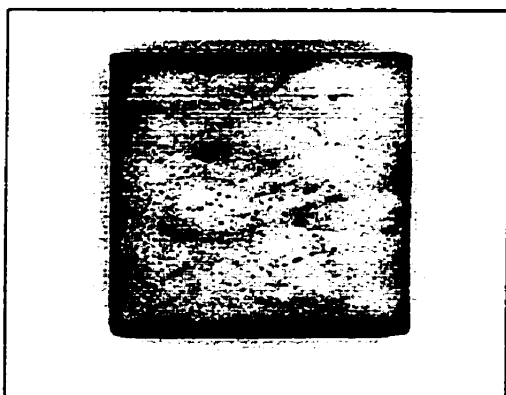
**ANNEXE D** Vues de section des composites



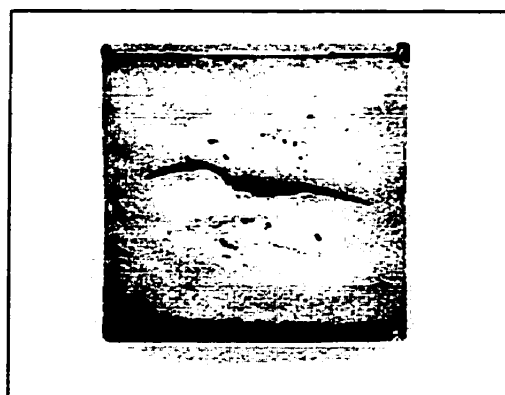
a) 25x25 moulé à 80°C



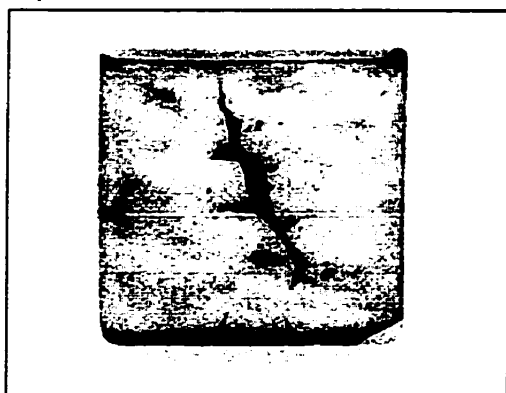
b) 25x25 moulé à 100°C



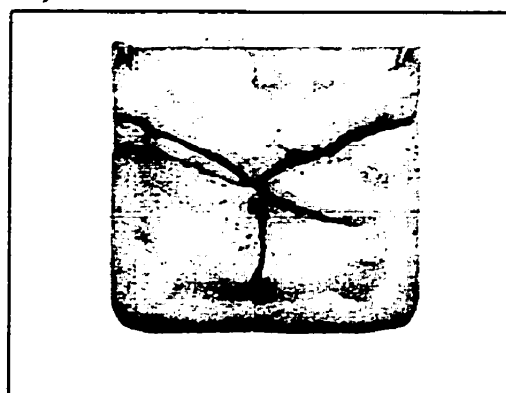
a) 38x38 moulé à 80° C



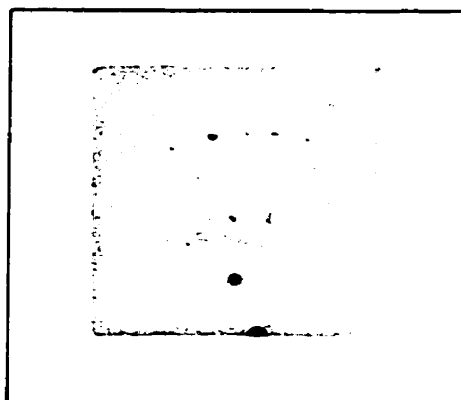
b) 38x38 moulé à 100°C



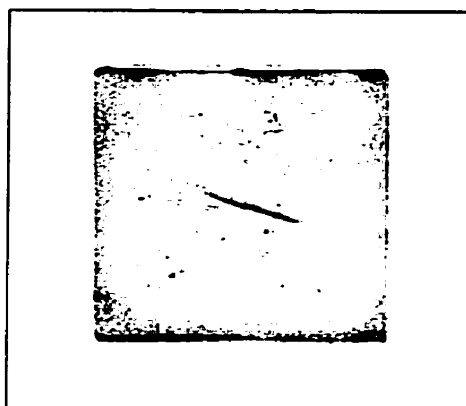
c) 38x38 moulé à 120°C



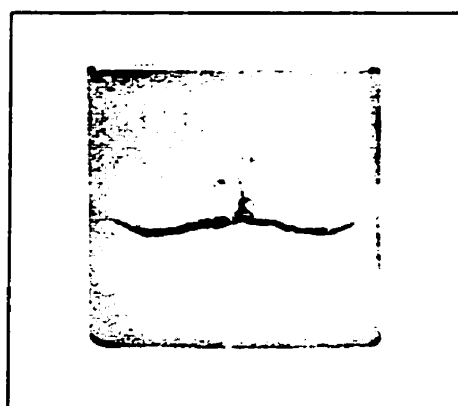
d) 38x38 moulé à 140°C



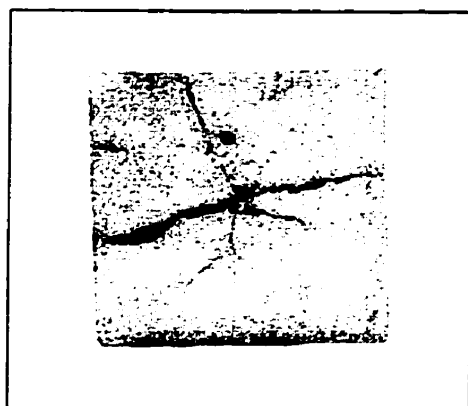
a) 51x51 moulé à 60°C



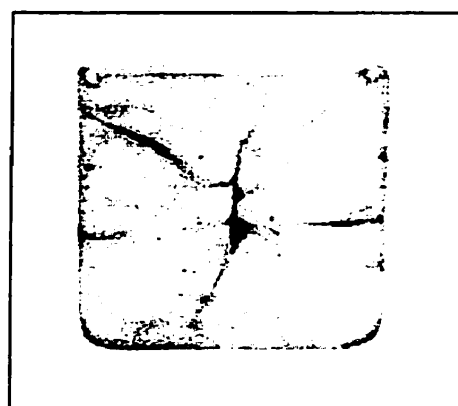
a) 51x51 moulé à 80°C



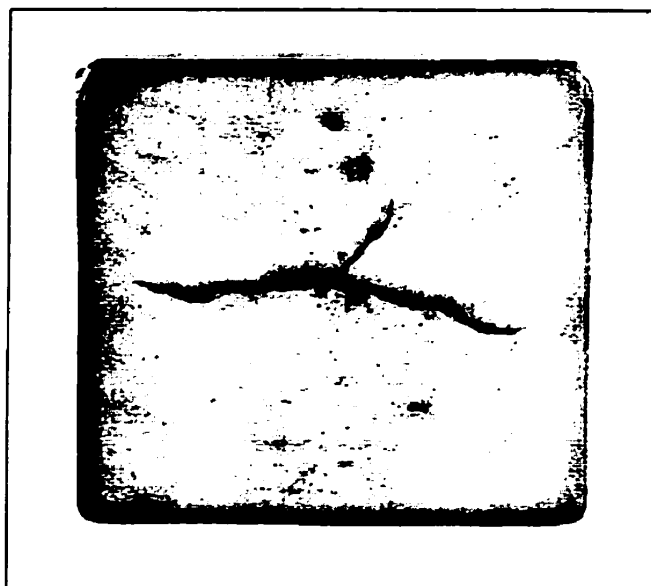
a) 51x51 moulé à 100°C



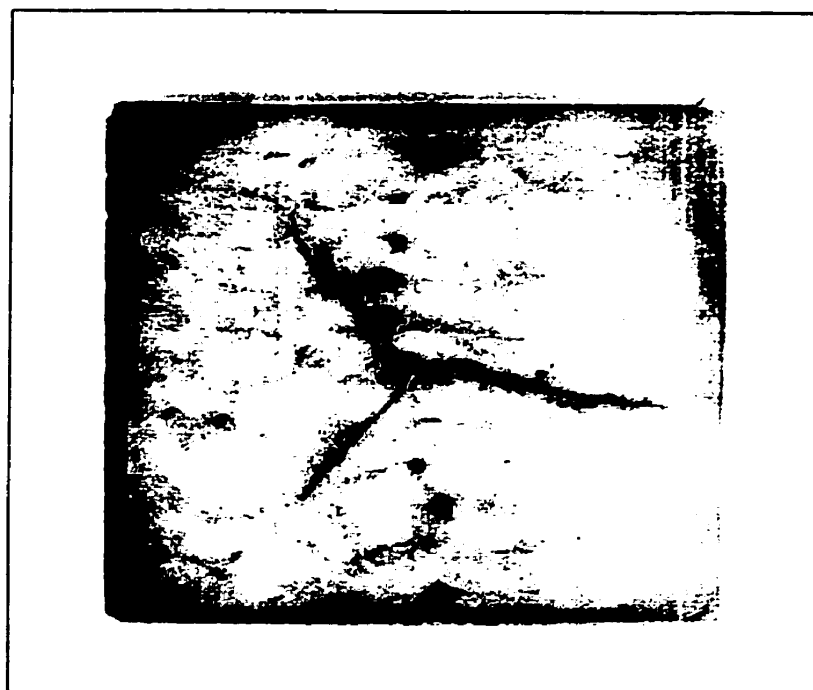
a) 51x51 moulé à 120°C



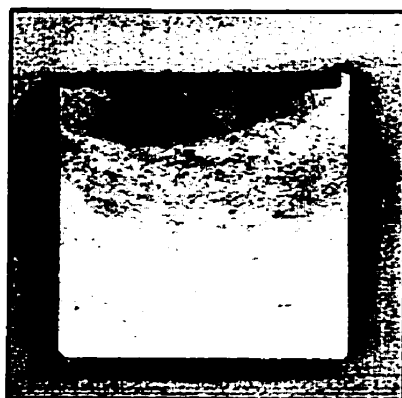
a) 51x51 moulé à 140°C



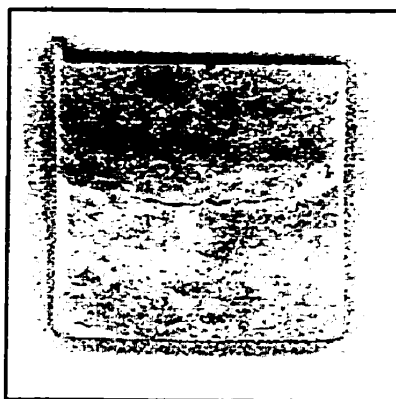
a) 63x63 moulé à 80°C



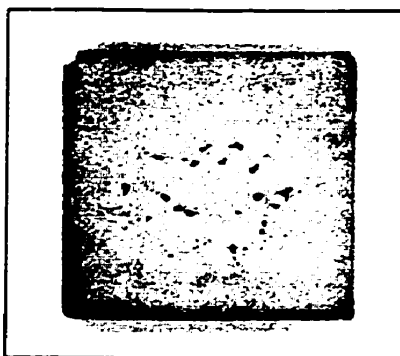
b) 76x76 moulé à 80°C



a) 51x51 avec charges moulé à 80°C

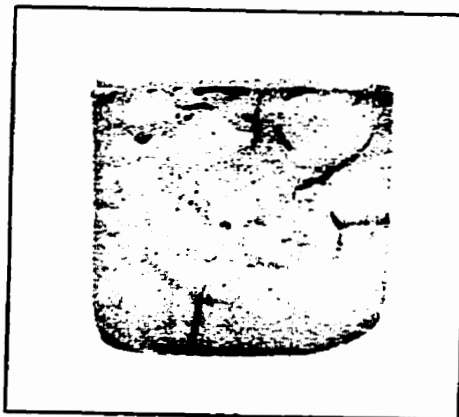


b) 51x51 avec charges moulé à 100°C

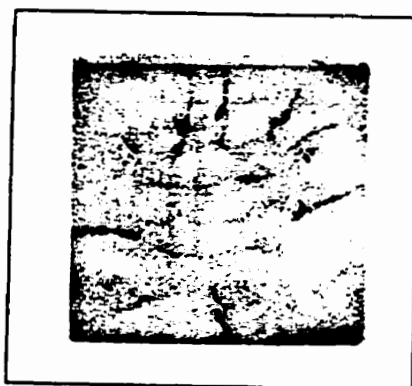


c) 51x51 formulation B03 moulé à 80°C

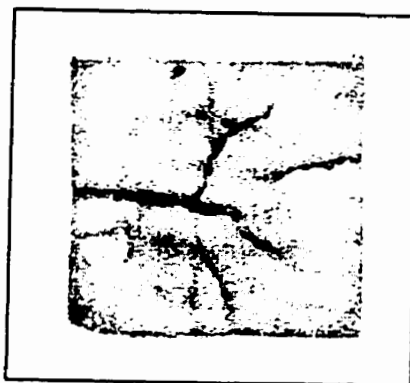




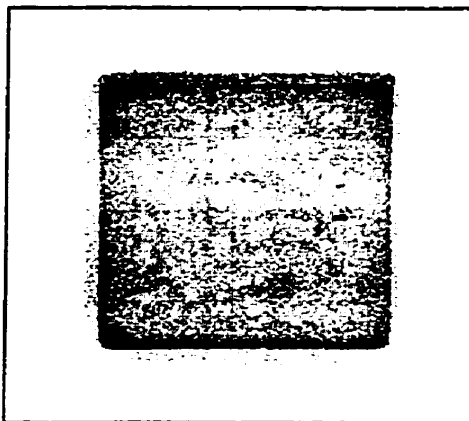
a) 51x51 A04/B05 moulé à 80°C



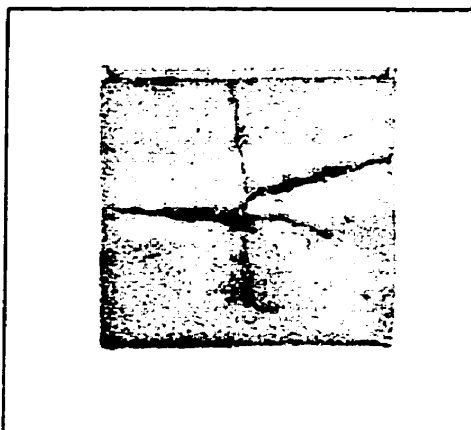
b) 51x51 A04/B05 moulé à 100°C



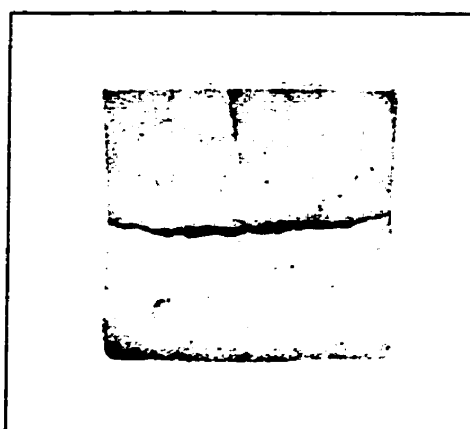
c) 51x51 A04/B05 moulé à 120°C



a) 51x51 B03/C01 moulé à 80°C



b) 51x51 B03/C01 moulé à 90°C



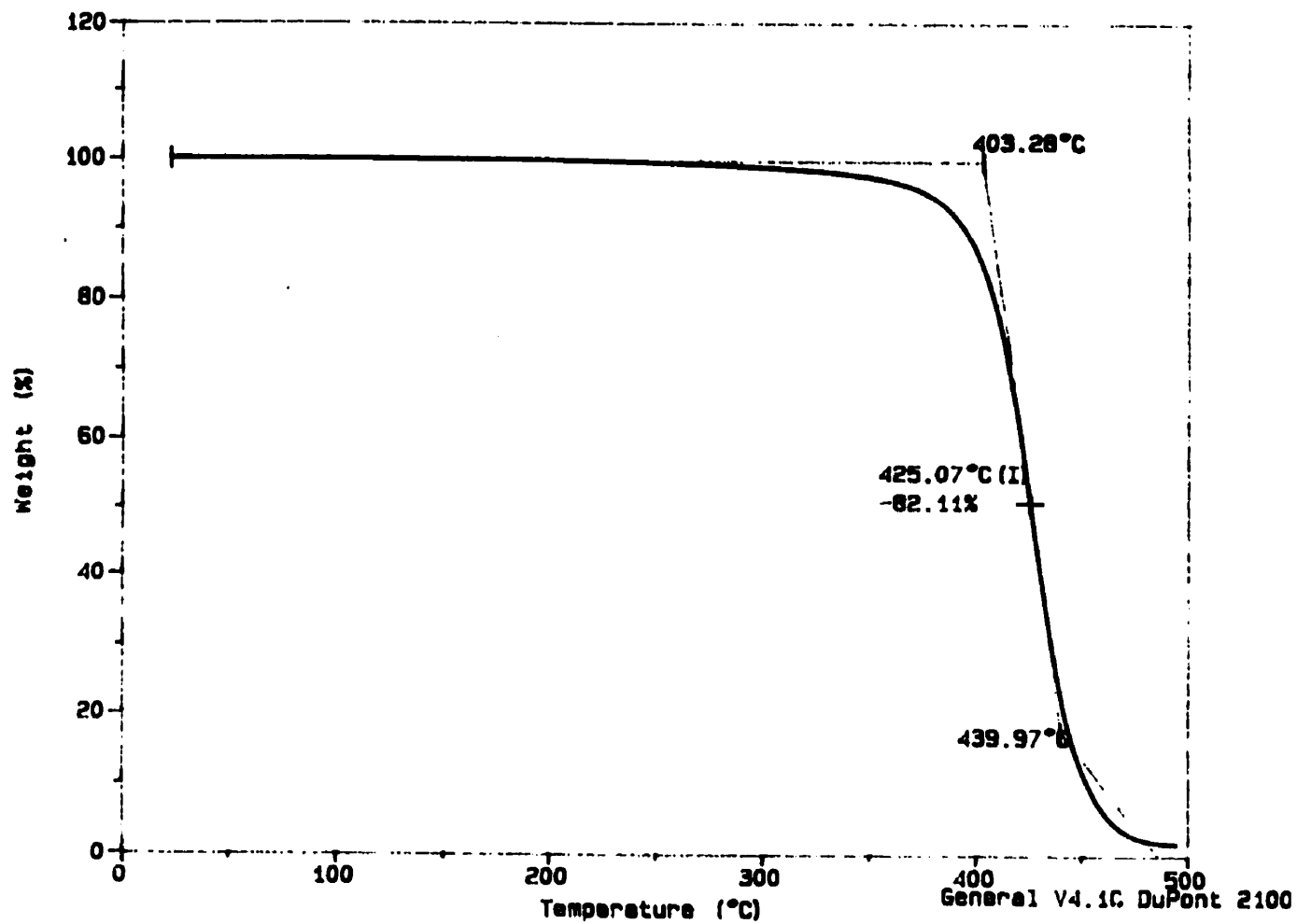
c) 51x51 B03/C01 moulé à 100°C

**ANNEXE E** Courbes de perte de masse des essais de TGA

Sample: POLYESTER A9 CURED AT 5C/MIN  
Size: 14.5160 mg  
Method: ABDELATIF  
Comment: FORMULE A9 POLYESTER

TGA

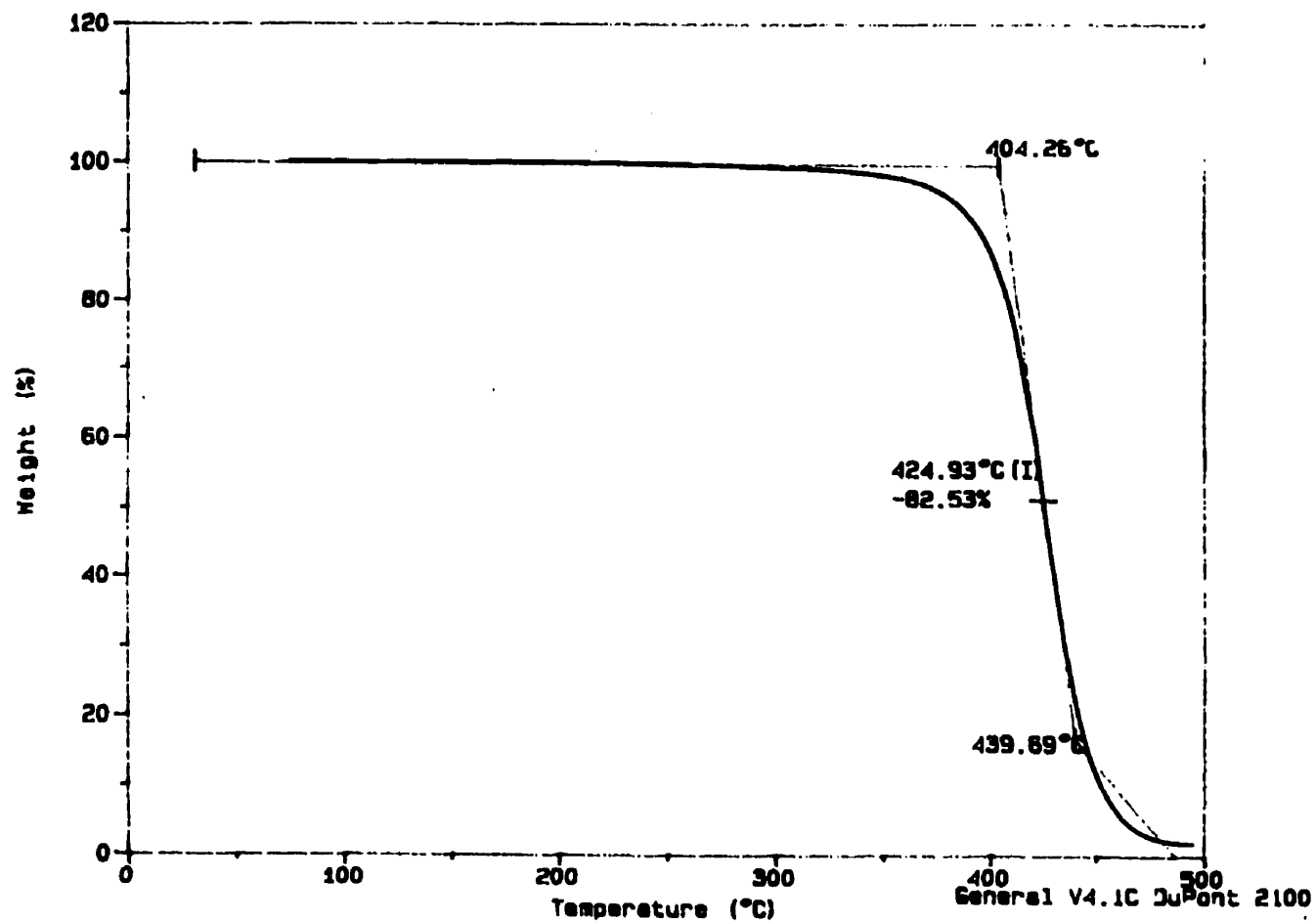
File: A: SEB-TGA1.003  
Operator: RIOPEL  
Run Date: 31-Mar-99 15:03



Sample: POLYESTER A4 CURED AT 5C/MIN  
Size: 15.1330 mg  
Method: ABDELATIF  
Comment: FORMULE A4 POLYESTER

TGA

File: A: SEB-TGA1.002  
Operator: RIOPEL  
Run Date: 31-Mar-99 10:03



**ANNEXE F Résultats de pyrolyse**

P=pol C=composite R=renfort M=matrice f=%M renfort m=%M matrice Vf=%V renforts

$\rho_m = 1.200$   
 $\rho_f = 2.550$

Dimension	Température	P	P+C (avant)	P+C (après)	C	R	M	f	m	Vf	Vf
	°C	g	g	g	g	g	g	% masse	% masse	% volume	moyenne
25x25	80	12.3355	20.1462	17.7185	7.8107	5.3830	2.4277	0.689	0.311	0.511	
25x25	100	23.0271	31.8819	29.1656	8.8548	6.1385	2.7163				
25x25	100	10.9143	19.7454	17.0510	8.8311	6.1367	2.6944				
25x25	100	33.9414	51.6273	46.2166	17.6859	12.2762	5.4107	0.694	0.306	0.516	
37x37	80	23.0272	36.3572	32.2299	13.3300	9.2027	4.1273	0.690	0.310	0.512	
37x37	100	27.2939	35.9533	33.1850	8.6594	5.8911	2.7683				
37x37	100	24.6400	44.4848	38.2785	19.8448	13.6385	6.2063				
37x37	100	61.9339	80.4381	71.4635	28.5042	19.6296	8.9746	0.685	0.315	0.506	
37x37	120	29.8644	39.4456	36.4167	9.5812	6.5523	3.0289				
37x37	120	29.8638	50.4661	44.0231	20.6023	14.1593	6.4430				
37x37	120	59.7262	89.9117	80.4398	30.1838	20.7116	9.4719	0.688	0.314	0.507	
37x37	140	27.1851	35.7961	33.1305	8.6110	5.9454	2.6656				
37x37	140	23.8162	43.7875	37.5321	19.9713	13.7159	6.2554				
37x37	140	61.0013	79.6836	70.6626	28.5823	19.6613	8.9210	0.688	0.312	0.509	
51x51	60	29.1376	38.3424	35.4076	9.2048	6.2700	2.9348				
51x51	60	22.0552	55.9556	45.5609	33.9004	23.5057	10.3947				
51x51	60	61.1928	84.2980	80.9685	43.1062	29.7767	13.3295	0.691	0.309	0.512	
51x51	80	24.6405	33.7185	30.9796	9.0780	6.3391	2.7389				
51x51	80	29.1231	62.4790	52.3453	33.3559	23.2222	10.1337				
51x51	80	63.7636	96.1978	83.3249	42.4339	29.6613	12.6726	0.697	0.303	0.519	
51x51	100	23.8155	32.4552	29.7723	8.6397	5.9568	2.6829				
51x51	100	27.1846	63.0445	52.0230	35.8599	24.8384	11.0215				
51x51	100	61.0001	96.4997	81.7963	44.4996	30.7962	13.7044	0.692	0.308	0.514	
51x51	120	12.3355	21.1868	18.5129	8.8513	6.1774	2.6739				
51x51	120	27.2939	62.8160	52.0778	35.5221	24.7839	10.7382				
51x51	120	39.6294	84.0028	70.5907	44.3734	30.8613	13.4121	0.696	0.302	0.521	
51x51	140	23.6044	44.9708	37.9632	21.3684	14.3588	7.0076				
51x51	140	30.5258	55.4627	47.4254	24.9369	16.8996	8.0373				
51x51	140	22.0552	38.3190	33.0834	16.2638	11.0282	5.2356				
51x51	140	76.1854	138.7626	118.4720	62.6671	42.2866	20.2806	0.676	0.324	0.496	
63x63	80	30.5270	59.0039	50.3030	28.4769	19.7760	8.7009				
63x63	80	23.6047	50.0346	42.0545	26.4299	18.4498	7.9801				
63x63	80	64.1317	109.0386	92.3675	64.9068	38.2258	16.6810	0.696	0.304	0.519	0.512
76x76	80	24.6402	40.7048	36.0474	16.0646	11.4072	4.6574	0.690	0.310		
76x76	80	23.8164	41.0822	36.5218	17.2658	12.7054	4.5804				
76x76	80	23.0284	34.4693	31.5412	11.4409	8.5128	2.9281				
76x76	80	29.8633	55.9807	48.9094	26.1174	19.0461	7.0713				
76x76	80	27.1844	49.8212	44.0678	22.6368	16.8834	5.7534				
76x76	80	27.2930	50.9216	44.7978	23.6286	17.5048	6.1238				
76x76	80	155.8267	272.9798	241.8854	117.1641	86.0687	31.0944	0.735	0.265	0.566	0.566
51x51chrg	80	13.0876	21.1056	19.0194	8.0180	5.9318	2.0862				
51x51chrg	80	11.6417	20.4446	18.1595	8.8029	6.5178	2.2851				
51x51chrg	80	13.1524	23.3235	20.6492	10.1711	7.4968	2.6743				
51x51chrg	80	37.8817	64.8737	57.8261	28.9920	19.9484	7.0466	0.739	0.261	0.571	
51x51chrg	100	10.9144	17.7918	15.9973	6.8774	5.0829	1.7945				
51x51chrg	100	14.2080	21.8869	19.8651	7.6789	5.6571	2.0218				
51x51chrg	100	12.3357	20.2610	18.2032	7.9253	5.8675	2.0578				
51x51chrg	100	37.4581	69.9397	64.0656	22.4816	16.8075	8.8741	0.739	0.261	0.571	0.571